

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ D'INGEGNERIA



Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

DOTTORATO DI RICERCA IN
“INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE”
XXII CICLO

PROPRIETÀ DI SCAMBIO SUPERFICIALE DI MATERIALI
ZEOLITICI NATURALI E SINTETICI

CANDIDATA

LILIA CATALANOTTI

COORDINATORE

CH. MO PROF.
DOMENICO ACIERNO

TUTOR

CH. MO PROF.
CARMINE COLELLA
CH. MO PROF.
BRUNO DE GENNARO

INDICE

CAP. I	Introduzione	1
1.1	Introduzione: recenti applicazioni dei materiali zeolitici basate sulla loro attività di superficie	1
1.2	Adsorbimento di grosse molecole organiche	3
1.2.1	Micotossine	3
1.2.2	Erbicidi, fungicidi e pesticidi	6
1.2.3	Farmaci ed aggregati di rilevanza biologica	8
1.2.4	Interazione con sostanze umiche	10
1.3	Modificazione superficiale mediante interazione con cationi surfattanti	13
1.3.1	Preparazione dei complessi zeolite-surfattante	13
1.3.2	Scambio anionico	18
1.3.3	Assorbimento di molecole organiche idrofobiche	19
1.4	Recenti applicazioni delle zeoliti sintetiche basate sull'interazione superficiale con cationi e molecole	22
	Riferimenti bibliografici	26

CAP. II	Le Zeoliti: Struttura, proprietà ed applicazioni	31
2.1	Cenni storici	31
2.2	Struttura e classificazione delle zeoliti	33
2.3	Le proprietà	36
2.4	Le applicazioni	44
2.4.1	Adsorbimento	44
2.4.2	Catalisi	46
2.4.3	Scambio ionico	47
2.4.4	Attività superficiale	48
2.4.5	Altre applicazioni	49
2.5	Le zeoliti naturali	50
2.6	Le zeoliti sintetiche	55
	Riferimenti bibliografici	59
 CAP. III	 Scopo e fasi della ricerca	 61
3.1	Scopo della ricerca	61
3.2	Fasi della ricerca	63

CAP. IV	Materiali e metodi oggetto della sperimentazione	67
4.1	Materiali utilizzati e loro caratterizzazione	67
4.2	Determinazione della capacità di scambio	72
4.3	Determinazione della capacità di scambio superficiale del tufo clinoptilolitico	74
4.4	Determinazione delle isoterme di scambio anionico	76
4.4.1	Isoterme di scambio anionico del tufo clinoptilolitico	77
4.4.2	Isoterme di scambio anionico delle zeoliti sintetiche 4A e 13X	78
4.5	Determinazione delle cinetiche di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X	79
	Riferimenti bibliografici	81
 CAP.V	 Calcolo dei parametri termodinamici e cinetici delle reazioni di scambio ionico	 82
5.1	Parametri termodinamici delle reazioni di scambio anionico del tufo clinoptilolitico	82
5.1.1	Il metodo Ciavatta	88
5.1.2	Il metodo Pitzer	91
5.2	Parametri cinetici delle reazioni di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X	93
	Riferimenti bibliografici	95

CAP.VI	Risultati dello studio sull'attività superficiale della clinoptilolite di St. Cloud, Winston, New Mexico	96
6.1	Determinazione della capacità di scambio	96
6.2	Determinazione della capacità di scambio superficiale	97
6.3	Isoterme di scambio anionico	99
6.4	Calcolo dei parametri termodinamici	109
	Riferimenti bibliografici	114
CAP.VII	Risultati dello studio sull'attività superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X	115
7.1	Determinazione della capacità di scambio	115
7.2	Interazione delle zeoliti sintetiche con HDTMA-Br e TBA-Br	116
7.3	Determinazione delle cinetiche di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X	129
7.4	Risultati dell'applicazione del modello di Langmuir	138
	Riferimenti bibliografici	142
CAP.VIII	Sommario e valutazioni conclusive	143
	Riferimenti bibliografici	149

CAPITOLO I

Introduzione

1.1 Introduzione: Recenti applicazioni dei materiali zeolitici naturali basate sulla loro attività di superficie

Le zeoliti naturali di origine sedimentaria, hanno trovato, a partire dalla metà del secolo scorso, applicazione in molteplici settori inerenti al campo della tutela ambientale. Tali applicazioni sono giustificate dalle numerose proprietà che questi materiali esibiscono, quali adsorbimento fisico, scambio cationico, reattività con metalli alcalini, tendenza all'espansione ed all'isolamento termico, resistenza alla compressione e durabilità.

Mentre la maggior parte delle applicazioni attuali riguardano sostanzialmente la salvaguardia ambientale, risultano limitate quelle inerenti a settori prettamente industriali. In tali settori, infatti, le zeoliti naturali riscuotono, per diverse ragioni, minore interesse rispetto alle sintetiche, che hanno nel tempo evidenziato maggiore stabilità termica, nonché buone proprietà come catalizzatori specifici.

Le più comuni applicazioni dei tufi zeolitizzati riguardano essenzialmente la depurazione di acque di scarico, municipali ed industriali, il ripristino di suoli degradati, l'ammendamento di suoli, la zootecnia, la nutrizione animale e l'edilizia.

Negli ultimi anni grande interesse è stato anche rivolto allo studio dell'attività di superficie esibita da questi materiali. Difatti, le zeoliti

(in particolare le naturali) manifestano la proprietà di interagire superficialmente con grosse molecole organiche, scambiabili se dotate di carica positiva e/o adsorbibili se polari. Tale proprietà si evidenzia quando le molecole hanno dimensioni superiori alle finestre di accesso alla struttura microporosa delle zeoliti, e non sono pertanto in grado di entrare all'interno di tale struttura. Sulla base di queste considerazioni, sono allo studio o alla verifica sperimentale una serie di interessanti applicazioni sia in campo ambientale sia in campo medico-biologico.

Due sono i parametri fondamentali per la valutazione delle proprietà di superficie dei tufi: l'area superficiale esterna (ESA) e la capacità di scambio cationico superficiale (ECEC). La prima, che rappresenta una misura indiretta della capacità di adsorbimento superficiale, è valutata attraverso l'impiego di metodiche standard, mentre, per ciò che concerne la seconda, sono state messe a punto procedure specifiche per la sua determinazione. Ad esempio, secondo Ming e Dixon (1987), l'ECEC può essere determinata permettendo alla zeolite naturale (tufo zeolitizzato) di scambiare i propri cationi extrareticolari con un catione di dimensioni tali da non riuscire ad accedere all'interno della struttura microporosa. In questo modo, solo i cationi presenti sulla superficie esterna saranno coinvolti nel processo di scambio. Il catione più comunemente utilizzato a tale scopo è un catione organico, il tetrabuttilammonio (TBA^+) (Ming e Dixon, 1987), ma, più di recente, è stato proposto anche l'esadeciltrimetilammonio (HDTMA^+) (Li *et al.*, 1997). La procedura consiste in un trattamento esaustivo della zeolite con una soluzione di acetato di sodio, a pH 5, al fine di ottenere la forma eminentemente sodica dello scambiatore. Successivamente si esegue il processo di

scambio superficiale, mettendo in contatto il tufo zeolitico con soluzioni di TBA^+ (o HDTMA^+) in forma di bromuro, sotto continua agitazione e per il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio, sperimentalmente stimato in ventiquattro ore. Ottenute le condizioni di equilibrio, il liquido viene separato dal solido mediante filtrazione ed analizzato per verificare la concentrazione di cationi sodio in esso presenti. La concentrazione dei cationi sostituiti, e dunque la valutazione dell'ECEC, viene ottenuta come differenza tra la concentrazione della soluzione iniziale e quella finale dopo lo scambio.

Di seguito sono riportate alcune applicazioni dei materiali zeolitici naturali, basate sullo sfruttamento delle proprietà di scambio ed adsorbimento superficiale.

1.2 Adsorbimento di grosse molecole organiche

1.2.1 Micotossine

Le micotossine rappresentano un gruppo eterogeneo di sostanze chimiche, per lo più a basso peso molecolare, prodotte dal metabolismo secondario di diversi funghi, appartenenti alle specie *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Claviceps* e *Alternaria*. Le più comuni micotossine sono le *aflatossine*, le *fumonisine*, le *ocratossine*, i *tricoteceni* e gli *zearalenoni*. Esse possono essere considerate comuni contaminanti di cereali, principalmente mangime di animali da allevamento, in cui sono presenti sia come prodotto diretto di

agenti patogeni, sia come risultato dell'attività saprofitica di muffe, quando le piante vengono immagazzinate in condizioni non idonee.

Molte delle circa 200 specie di micotossine possono originare seri problemi nel bestiame, poiché hanno sugli animali effetti teratogeni, cancerogeni, estrogeni ed immunodepressivi. Al di là del fatto che la contaminazione può trasferirsi ai prodotti animali, come ad esempio il latte vaccino, con dannose conseguenze per l'uomo, la micotossicosi si traduce in perdita di bestiame e, conseguentemente, in un ragguardevole danno economico. Le micotossine tossiche maggiormente dannose sono le aflatossine, in particolare l'aflatossina B₁, sulla quale è maggiormente concentrata la ricerca.

Sono state proposte numerose tecniche per scongiurare gli effetti dannosi delle micotossine, tra le quali, la più recente, è l'impiego di adsorbenti in aggiunta diretta alla dieta animale, con l'obiettivo di intrappolare le micotossine nel tratto intestinale, evitando, così, che queste ultime vengano assorbite dall'organismo.

A tale scopo sono stati testati con successo gli alluminosilicati idrati, in particolare le argille ed i minerali argillosi modificati (Huwig *et al.*, 2001), ed , a partire dagli anni novanta, sono state sperimentate con una certa costanza anche le zeoliti naturali (Dvorak, 1989; Harvey *et al.*, 1993). Tra queste, la clinoptilolite è risultata essere un valido adsorbente per le micotossine (Tomašević-Čanović *et al.*, 1997; Spotti *et al.*, 2005), mentre zeoliti a minor rapporto silicio-alluminio, come cabasite e phillipsite, hanno mostrato una minore capacità di rimozione.

Le zeoliti, allo stesso modo delle argille, sono in grado di formare complessi altamente stabili con le micotossine. Difatti, considerando

le dimensioni di queste molecole (il diametro cinetico delle aflatossine, ad esempio, varia da 5.18 Å a 6.50 Å), risulta evidente che esse non possono normalmente entrare all'interno del framework delle zeoliti naturali (le dimensioni delle due finestre di accesso della struttura della clinoptilolite, ad esempio, sono 3.1x7.5 Å e 3.6x4.6 Å). La formazione del legame è stata, inoltre, attribuita all'ambiente idrofilo che viene a formarsi sulla superficie esterna di questi minerali ad opera dei cationi idrati. È stato verificato che la composizione dei cationi, e dunque l'entità dell'idratazione superficiale, costituisce un parametro determinante nell'adsorbimento di micotossine, specialmente nel caso di molecole meno polari, come ad esempio ocratossine e zearalenoni, mentre risulta meno influente nel caso delle più polari aflatossine (Tomašević-Čanović *et al.*, 1997). Ancora, è stato dimostrato che la capacità di adsorbimento della clinoptilolite nei confronti delle micotossine, la quale è dell'ordine di alcune centinaia di $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, è una funzione, oltre che della natura dell'adsorbente, anche di differenti parametri, come temperatura, pH, concentrazione e presenza di specie interferenti. Giocano un ruolo significativo nei processi di adsorbimento anche proprietà specifiche dell'adsorbato, come polarità, solubilità, dimensione, struttura e capacità di dare origine a prodotti di dissociazione. Le cinetiche di adsorbimento risultano essere piuttosto rapide nei primi minuti di reazione, durante i quali viene saturata la maggior parte della capacità di adsorbimento, dopodiché rallentano notevolmente, diventando asintotiche.

Il legame tra l'aflatossina e la clinoptilolite *in vitro* (ma in presenza di soluzioni che riproducono i succhi gastrici animali) è risultato generalmente più efficace di quello *in vivo*, probabilmente a

causa dell'azione interferente di altri componenti dei fluidi biologici. Ad ogni modo i risultati *in vivo* appaiono contraddittori, rivelando in qualche caso, come per i polli, buona efficacia della clinoptilolite nei confronti delle aflatossine (Ortatatli *et al.*, 2005), mentre in altri assenza di azione (Harvey *et al.*, 1993) o, addirittura, effetto negativo (Mayura *et al.*, 1998). In uno studio sulla somministrazione di clinoptilolite alle scrofe è stata messa in evidenza una riduzione degli effetti tossici dello zearalenone; inoltre non è stato riscontrato alcun effetto negativo sulla concentrazione di vitamine e di altri elementi essenziali nel sangue o negli organi degli animali (Kyriakis *et al.*, 2002; Papaioannou *et al.*, 2002).

L'impiego di clinoptilolite come legante di micotossine (ma anche come agente anti-coagulante e coagulante) è stato approvato dall'EU per l'utilizzo in maiali, conigli e pollame d'allevamento (Direttiva 70/524/EEC, Commissione Regolamentare No. 1245/1999 del 16 Giugno 1999). Il Food and Drug Administration (FDA), al contrario, legittima l'utilizzo della zeolite nell'alimentazione animale, ma solo come agente anti-coagulante (CFR 582-2727).

1.2.2 Erbicidi, fungicidi e pesticidi

Una delle principali preoccupazioni nell'impiego di composti organici, quali erbicidi, fungicidi e pesticidi, in agronomia ed orticoltura è la loro lisciviazione a seguito dell'irrigazione e conseguente migrazione nelle acque sotterranee.

A partire dai primi anni settanta la clinoptilolite, tra le altre zeoliti naturali, è stata considerata un possibile adsorbente per questo tipo di sostanze, con la funzione di supporto a lento rilascio e, dunque, come

ritardante nella contaminazione delle acque. Poiché le dimensioni della maggior parte di questi composti organici sono ancora una volta troppo grandi per entrare all'interno del framework della zeolite, l'adsorbimento è presumibilmente dovuto alla formazione di legami chimici polari con l'estesa superficie esterna del minerale microporoso (Ming e Allen, 2001).

Tufi heulanditici e clinoptilolitici e tufi mordenitici sono stati utilizzati a Cuba come substrato per la sintesi dell'acido 2,4-diclorofenossiacetico, utilizzato come erbicida (Lami *et al.*, 1999). In una sperimentazione eseguita in Oregon (USA), la clinoptilolite si è dimostrata essere anche moderatamente efficace nel prevenire la migrazione del fungicida metoxyl nelle acque sotterranee (Petrovic *et al.*, 1998).

Più vasta è stata l'applicazione delle zeoliti in associazione con pesticidi. Dalla letteratura è emerso che aggregati di tufo phillipsitico, proveniente dalle Isole Canarie (Spagna), con oxamyl hanno manifestato una buona attitudine a fungere da pesticida a lento rilascio. Infatti la phillipsite, mostrando una spiccata selettività nei confronti di questa molecola, è risultata in grado di adsorbirne rilevanti quantità molto rapidamente. La cinetica di rilascio è concordemente piuttosto lenta (Garcia Hernández *et al.*, 1995). In successive investigazioni, una clinoptilolite proveniente dalla Slovacchia si è rivelata essere un buon substrato per ottenere insieme con una pirethroide sintetica (supercypermethrin) un insetticida a lento rilascio (Sopková *et al.*, 1996; Sopková *et al.*, 1998). La formazione di un complesso stabile è stata verificata mediante analisi termica ed IR, dal confronto dei risultati ottenuti con i prodotti di partenza (Sopková

et al., 1998). Un campione di clinoptilolite della Georgia si è rivelato essere in grado di schermare dalle radiazioni UV il *Bacillus thuringiensis*, un bioinsetticida non soggetto a lisciviazione, ritardando la sua inattivazione. Il meccanismo di protezione è incerto, ma è stato ipotizzato che la zeolite adsorbe le endotossine del batterio, assicurando fotostabilità come risultato della deflessione della luce solare (Kvachantiradze *et al.*, 1999). L'aumento del rendimento dell'insetticida è garantito dal lento rilascio del prodotto.

1.2.3 Farmaci ed aggregati di rilevanza biologica

Ricerche in questo settore risalgono ad una trentina di anni fa, sebbene solo una parte limitata di esse è stata pubblicata. La maggior parte delle investigazioni hanno un carattere strettamente pratico, per cui i risultati vengono interpretati sulla base di considerazioni ipotetiche.

Uno degli utilizzi tradizionali delle zeoliti naturali è connesso alla loro natura debolmente alcalina. Attualmente i materiali clinoptilolitici, anche in associazione con altri composti basici, come ad esempio Na_2CO_3 , vengono impiegati nella preparazione di farmaci antiacidi, utili a controllare l'iperacidità ed i disturbi gastrici associati, senza alcuna influenza sulla concentrazione e sulla stabilità dell'enzima pepsina nei succhi gastrici (Rivera *et al.*, 1998). Associando all'aspirina un composto antiacido come la clinoptilolite è possibile ottenere un miglioramento dei ben noti effetti sul tratto gastrointestinale, che l'aspirina causa in molti pazienti. Uno studio teorico ha dimostrato che la zeolite è in grado di legare le molecole dell'aspirina sulla sua superficie, permettendo una modulazione

dell'attività del farmaco per effetto di un suo lento rilascio (Lame *et al.*, 1998).

Recentemente sono state esaminate anche le interazioni tra la superficie esterna delle zeoliti naturali ed alcuni farmaci, specialmente antimicrobici, mostrando effetti più o meno positivi in esperimenti sia *in vitro* che *in vivo* (Papaioannou *et al.*, 2005). L'assenza di qualsiasi azione adsorbente da parte delle zeoliti, come nel caso di alcuni antibiotici (Rodriguez-Fuentes *et al.*, 1997; Papaioannou *et al.*, 2004) e farmaci anti-parassiti (Farías *et al.*, 2003), deve essere considerato positivamente, poiché la mancata interferenza permette la possibile somministrazione contemporanea di farmaco e zeolite.

Oltre a ciò, materiali clinoptilolitici, così come alcune argille smectitiche, sono già sul mercato in diversi paesi come strumenti efficaci nella prevenzione della diarrea negli animali e negli umani. Sono state date diverse interpretazioni sul meccanismo d'azione delle zeoliti (Papaioannou *et al.*, 2005). È innegabile, comunque, che anche in questo caso l'attività della zeolite dovrebbe essere connessa alla sua estesa ed elettricamente carica superficie esterna, che manifesta capacità di adsorbimento nei confronti di sostanze endogene ed esogene, responsabili di questo e di altri disturbi. Una recente ricerca evidenzia che l'effetto antidiarroico potrebbe essere correlato all'adsorbimento di alcune enterotossine ed acidi biliari, oltre che glucosio (Rodriguez-Fuentes *et al.*, 1997). Un miglioramento delle condizioni di salute degli animali può dipendere anche dalla precedentemente menzionata sottrazione delle micotossine dal tratto gastro-intestinale.

La spiccata selettività nei confronti del glucosio, infine, evidenziata dagli stessi materiali zeolitici, pre-scambiati al ferro, apre interessanti prospettive nel trattamento nei pazienti diabetici (Concepción-Rosabal *et al.*, 2000). I materiali clinoptilolitici, pre-scambiati in diverse forme cationiche, sono risultati efficaci anche come agenti ipocolesterolemici, in virtù della loro già menzionata azione nei confronti degli acidi biliari (Rodriguez-Fuentes *et al.*, 1997).

1.2.4 Interazione con sostanze umiche

Le sostanze umiche sono componenti polielettroliti, molto complessi e molecolarmente flessibili del suolo (di cui costituiscono circa il 50-80% della materia organica) (Stevenson, 1982). A causa della presenza di gruppi carbossilici e fenolici all'interno della loro struttura, questi composti risultano debolmente acidi e presenti nel suolo in forma anionica. Gli acidi umici (AU), in particolare, rappresentano la frazione di sostanza umica solubile in acqua a pH basico e neutro. Gli acidi umici, legandosi alla componente argillosa del suolo, formano dei complessi di scambio, aventi formulazione schematica $[(A-M-AU)_x]_y$ (in cui A indica l'argilla, M è un catione polivalente ed x e y sono due interi) (Stevenson, 1982), che, conferendo stabilità alla struttura degli acidi stessi, ne evitano la perdita a seguito di fenomeni di lisciviazione.

Studi recenti hanno anche dimostrato la possibilità di sostituire la componente inorganica argillosa con materiali zeolitizzati naturali, in cui un catione bivalente presente sulla superficie, generalmente il calcio, funge da “microponte” tra la superficie esterna della zeolite

caricata negativamente ed i siti anionici degli acidi umici. In particolare tufi a phillipsite e cabasite (*Tufo giallo napoletano*, TGN) hanno dimostrato essere notevolmente efficaci nella formazione di questi aggregati, utilizzando proprio il Ca^{2+} come catione, introdotto attraverso un processo di saturazione dei siti cationici mediante scambio (Capasso *et al.*, 2005). L'analisi termodinamica del processo di adsorbimento dell'acido umico sulla zeolite ha mostrato che $\Delta H^\circ = 0 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S^\circ = 60 - 85 \pm 10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (rispettivamente per siti a bassa ed alta energia di adsorbimento), e ciò implica che la formazione del sistema Z-M-AU è regolato dall'entropia (Capasso *et al.*, 2007).

Analogamente al ruolo giocato nel suolo dagli aggregati acidi umici-argilla, gli aggregati acidi umici-zeolite potrebbero essere impiegati in applicazioni pedotecniche per la ricostruzione di suoli degradati, per aumentare la fertilità del suolo e per la rimozione di inquinanti dal suolo. Gli studi sono ancora in corso, ma sono già disponibili alcuni risultati preliminari di seguito riportati:

- a) l'aggregazione induce una marcata variazione dell'entità del rilascio cationico dalla zeolite all'acqua deionizzata. Campioni di aggregati di TGN hanno dimostrato, ad esempio, una tendenza maggiore (dieci volte più grande) a rilasciare cationi in acqua in presenza di acidi umici, piuttosto che in loro assenza (Buondonno *et al.*, 2005);
- b) al contrario, lo scambio cationico risulta sostanzialmente inibito dalla formazione dell'aggregato, poiché l'interazione tra materia organica e superficie della zeolite mediante ponti Ca rende più difficile l'accesso ai siti cationici attivi dei

componenti organici ed inorganici dell'aggregato (Buondonno *et al.*, 2007).

La facilità di formazione del “microponte” tra zeolite ed acidi umici può essere impiegata in maniera vantaggiosa per rimuovere gli acidi umici presenti nella acque come contaminante. Prove di questo genere hanno dimostrato come lo stesso tufo giallo napoletano e tufi a clinoptilolite siano molto efficaci in questo tipo di trattamento di acque contaminate a seguito di un contatto con suoli inquinati. (Capasso *et al.*, 2007). A pH 7.4 e concentrazione di NaCl 0.01 M, tipici valori delle acque sotterranee, ed a bassi valori di concentrazione di acidi umici in acqua ($[AU] \rightarrow 0$), il coefficiente di partizione (K_p) del sistema aggregato-acqua è risultato pari a circa $1000 \text{ l} \cdot \text{Kg}^{-1}$. Il valore di K_p decresce marcatamente in presenza di acque non salmastre, fornendo un'indicazione per una facile rigenerazione di letti di tufo esausti (Capasso *et al.*, 2007).

L'aggregato acidi umici-tufo giallo napoletano arricchito in Ca^{2+} ha dimostrato anche una spiccata capacità nel rimuovere gli erbicidi basati sulla fenilurea dall'acqua. Il K_p , inteso come rapporto tra la concentrazione all'equilibrio dell'erbicida in acido umico adsorbito su tufo giallo napoletano e la sua concentrazione in acqua, è risultato variare, per differenti erbicidi a base di fenilurea, tra 20 e $2200 \text{ l} \cdot \text{Kg}^{-1}$ (Capasso *et al.*, 2007).

1.3 Modificazione superficiale mediante interazione con cationi surfattanti

1.3.1 Preparazione dei complessi zeolite-surfattante

La funzionalizzazione dei minerali è un approccio promettente per poter progettare materiali che posseggono proprietà di superficie innovative. Proprietà quali l'idrofobicità, l'idrofilicità e la complessazione di specifiche molecole reagenti, possono essere controllate attraverso la funzionalizzazione delle superfici esterne e/o interne di materiali inorganici con molecole organiche, rendendo questi idonei per applicazioni in specifici settori (Bowman R.S., 2003). Le tecniche più comuni per la funzionalizzazione superficiale di questi materiali prevedono lo scambio con molecole surfattanti cationiche (Ghiaci *et al.*, 2004; Hayakawa *et al.*, 1996), sebbene vengano riportate in letteratura anche modificazioni di superficie attraverso l'impiego di composti organofosforici o organosilanici (Singh e Dutta, 1999; Pawesey *et al.*, 2002).

Un modello del tutto generale per spiegare l'interazione tra le molecole di surfattante e le superfici di solidi inorganici è riportato in figura 1.1 e si basa sulla formazione all'interfaccia solido-liquido, se la concentrazione di tali molecole in soluzione risulta essere inferiore o pari alla concentrazione critica di micella (cmc), di una "emimicella" o monostrato a seguito dello scambio dei cationi presenti sulla superficie del composto (normalmente Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+) con le molecole surfattanti e conseguente creazione di legami ionici più o meno forti. Se, invece, la concentrazione delle molecole di surfattante in soluzione supera il valore critico di micella (cmc), le

code idrofobiche di queste possono interagire tra loro, associandosi, per formare un vero e proprio bilayer o “micella” sulla superficie del composto inorganico (Chen *et al.*, 1992). Tra i composti più comunemente impiegati per modificare le proprietà di superficie dei materiali inorganici, quello più utilizzato è l'esadeciltrimetilammonio (HDTMA), un ammonio tetrasostituito con un azoto caricato positivamente ed una lunga catena di gruppi alchilici (C16), che gli impartisce un alto grado di idrofobicità.

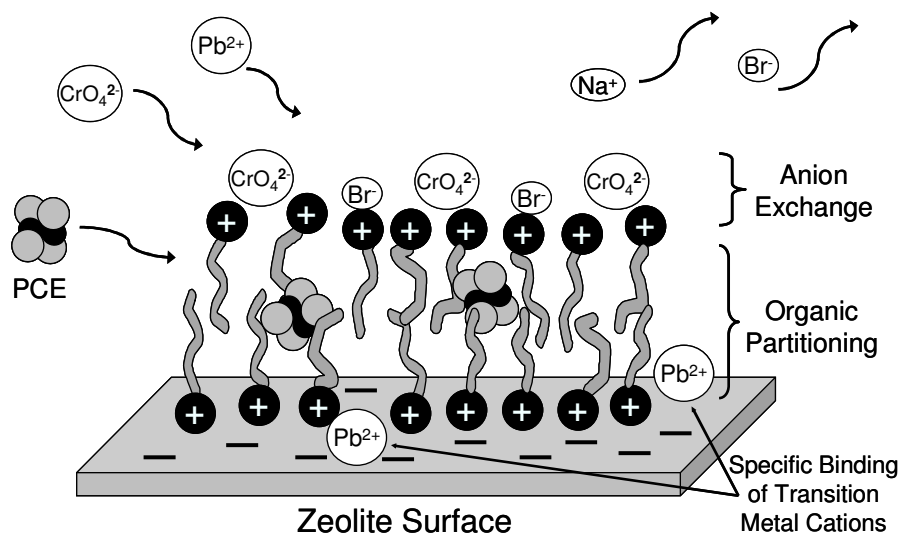


Figura 1.1– Rappresentazione schematica della modificazione superficiale della zeolite mediante interazione con un catione surfattante e del meccanismo di interazione con anioni, cationi e composti molecolari.

Storicamente i primi minerali naturali a cui sono state modificate le proprietà di superficie mediante interazione con molecole surfattanti sono state le argille, il cui meccanismo di scambio superficiale con soluzioni contenenti surfattanti cationici è stato studiato in maniera approfondita con particolare riguardo alla formazione di argille

modificate, da impiegare in processi di separazione. È stato dimostrato che materiali argillosi modificati con ammine quaternarie, come l'HDTMA, possono accrescere la loro capacità di rimozione di molecole organiche presenti in soluzioni acquose (Boyd *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1989; Cadena, 1989). Inoltre, Zhang *et al.* (1993) hanno studiato l'effetto dei cationi scambiabili, presenti nella montomorillonite, sullo scambio superficiale con differenti cationi di ammonio quaternari, aventi catene di diversa lunghezza, dimostrando che il K era molto più difficile da sostituire del Na. Stapleton *et al.* (1994), invece, studiando l'assorbimento del pentaclorofenolo su un'argilla modificata con HDTMA in funzione della forza ionica e del pH, stabilirono che lo scambio di una forma anionica può essere interpretato attraverso un modello tipo Langmuir, mentre quello di una forma protonata è meglio rappresentato da una isoterma lineare. Un limite dello studio sull'interazione di un'argilla con surfattanti sta nel fatto che, a seguito della possibilità delle molecole organiche di accedere nello spazio interstrato delle argille, è sempre difficile distinguere tra la concentrazione di surfattante entrata in posizione interstrato e l'ammontare che è stato esclusivamente scambiato con cationi presenti in superficie. La possibilità di distinguere tra siti di scambio cationici interni ed esterni potrebbe permettere di comprendere meglio le proprietà apportate al minerale dalla sua interazione con molecole organiche surfattanti.

Proprio per questo i materiali zeolitici, possono essere impiegati, in maniera soddisfacente, nell'interazione superficiale con molecole di surfattante. Per certi versi la chimica superficiale dei materiali zeolitici ricorda quella delle argille. Difatti, come queste, molte zeoliti

posseggono una carica strutturale negativa netta come risultato della sostituzione isomorfa del silicio con l'alluminio e dell'alluminio con il magnesio nel reticolo cristallino. Questa carica negativa è normalmente bilanciata da cationi extrareticolari che attribuiscono ai materiali argillosi, come alle zeoliti, proprietà di scambiatori cationici. Lo scambio, però, dei cationi presenti sulla superficie esterna dei materiali zeolitici (o delle argille) con ammine quaternarie, va a neutralizzare questa carica negativa. Ma la formazione del bilayer, dovuta alle catene idrofobe del surfattante, comporta un'inversione della carica superficiale sulla zeolite, creando siti in cui possono essere scambiati gli anioni. Tale modificazione trasforma uno scambiatore cationico, che rimane tale per quel che concerne i cationi "interni", in uno anionico sulla superficie, con in aggiunta proprietà di adsorbimento di molecole organiche all'interno del bilayer stesso. In aggiunta, le zeoliti, al contrario delle argille, sono caratterizzate da granulometrie dell'ordine del millimetro o superiori e non presentano fenomeni di contrazione o rigonfiamento, mostrando migliori proprietà idrauliche.

La zeolite naturale che negli anni ha trovato maggiore impiego come supporto a molecole di surfattante, trasformandosi in "Surface Modified Zeolite" (SMZ), è la clinoptilolite. I risultati ottenuti sull'attività di superficie di questo termine zeolitico hanno dimostrato che è possibile ottenere un prodotto in grado di scambiare contemporaneamente cationi ed anioni tossici, quali il piombo ed i cromati, nonché adsorbire grosse molecole organiche come il percloroetilene (Li e Bowman, 1997; Li e Bowman, 1998).

Precedenti ricerche hanno anche dimostrato che l'anione presente per bilanciare la carica positiva dell'ammonio quaternario (Br^- , Cl^- , HSO_4^- ,...), e che attribuisce proprietà di scambio anionico superficiale ai materiali zeolitici, gioca un ruolo importante nella stabilità del bilayer, confrontabile con il ruolo che questo gioca nello stabilizzare le micelle in soluzione acquosa (Li e Bowman, 1997, Jiang *et al.*, 2005). Difatti, nelle soluzioni l'anione influenza sia il numero di aggregazione e, quindi, dimensione e forma della micella, sia la concentrazione critica di micella (cmc), seguendo un andamento direttamente correlabile con la serie di Hofmeister (1888) o liotropa, la quale permette di stabilire che l'anione avente minore idratazione ($\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- \sim \text{SO}_4^{2-}$), ha una accentuata abilità a legarsi sulla superficie micellare, riducendo sia la cmc per la formazione micellare in soluzione, che la repulsione elettrostatica tra le teste idrofile, favorendo dunque l'aggregazione.

Alla stessa maniera, quando il surfattante è scambiato sulla superficie della zeolite, l'anione ne influenza il massimo ammontare scambiabile, seguendo l'andamento $\text{HDTMA-Br} > \text{HDTMA-Cl} > \text{HDTMA-HSO}_4$, dimostrando che il Br^- stabilizza il bilayer maggiormente del Cl^- . Tuttavia, nello scambio superficiale di anioni quali i cromati, l'influenza dell'anione del HDTMA segue un trend antitetico in cui lo scambio di cromati decresce secondo lo schema $\text{HDTMA-HSO}_4 > \text{HDTMA-Cl} > \text{HDTMA-Br}$ (Li e Bowman, 1997). Queste considerazioni indicano, dunque, come sia necessario comprendere al meglio i meccanismi di scambio anionico superficiale, nonché la selettività anionica di questi materiali modificati superficialmente, effettuando una serie di prove cinetiche e di

equilibrio nei confronti di differenti cationi ed anioni tossici presenti in acque di varia origine e determinando le sequenze di selettività sia cationiche che anioniche.

1.3.2 Scambio anionico

Come anticipato nel paragrafo precedente, mentre una zeolite naturale non presenta affinità nei confronti degli ossianioni, modificando superficialmente la zeolite stessa con un sale di ammonio quaternario, quale l'esadeciltrimetilammonio bromuro, si ha un' inversione di carica superficiale che diventa negativa. Così una clinoptilolite, modificata superficialmente con HDTMA-Br o Cl, mostra una significativa capacità nel rimuovere anioni dato che la sua capacità di adsorbire surfattante (SSC) diventa pressappoco doppia rispetto alla ECEC, come dimostrato per campioni clinoptilolitici, i cui valori di ECEC ed SSC sono risultati pari a $100 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ e 200 meq kg^{-1} , rispettivamente (Haggerty *et al.*, 1994, Li e Bowman, 1997; Bowman *et al.*, 2000). In questo modo, come risultato della modificazione, le zeoliti naturali (a) conservano la loro capacità di scambiare cationi potenzialmente nocivi con il sodio in esse presente e contenuto nella porosità interna del materiale, (b) acquistano la capacità di scambiare anioni, quali CrO_4^{2-} , con gli anioni presenti all'estremità della micella, e (c) acquisiscono una marcata affinità nei confronti di molecole organiche idrofobe, come percloroetilene (PCE) e benzene che rimangono bloccate all'interno dello strato micellare (Bowman *et al.*, 2000).

Oltre a ciò, altre sperimentazioni hanno riguardato campioni di tufi clinoptilolitici russi, contenenti il 50% di zeolite, modificati mediante

azione di polimeri organici solubili in acqua, come poliesametilguanidina e polietileneimina, con epicloridrina come agente reticolante. Questi hanno manifestato capacità di scambio anionico superficiale superiore a 0.82 e 0.67 meq·g⁻¹, rispettivamente, ed una spiccata selettività nella rimozione dei cromati dall'acqua potabile (0.005-0.1 meq·ml⁻¹) (Nikashina *et al.*, 1997).

Un tufo clinoptilolitico serbo, infine, nella sua composizione cationica originale o precedentemente convertito in forma H⁺, modificato superficialmente con oleinammina (*cis*-1-amminottadecene-9), si è rivelato essere uno scambiatore anionico debole o forte, rispettivamente. Sono risultati soddisfacenti i test di rimozione effettuati per SO₄⁻, H₂PO₄⁻ e HCrO₄⁻ (Vujaković *et al.*, 2000).

1.3.3 Assorbimento di molecole organiche idrofobiche

Legando un bilayer di un surfattante a lunga catena sulla superficie di una zeolite naturale non si osserva alcuna riduzione del carattere idrofilo della zeolite, né un incremento della sua propensione verso molecole organiche idrofobe. Ciò permette l'utilizzo di materiali modificati superficialmente (SMZ) come adsorbenti, in alternativa ai campioni di rocce non modificati, in accordo con il carattere specifico, più o meno idrofobo, del sorbato.

Tufi clinoptilolitici provenienti da varie località degli U.S.A., modificati con diverse molecole di sostanze aventi proprietà surfattanti (EHDMA⁺, HDTMA⁺ o HDP⁺), si sono rivelati in grado di rimuovere efficacemente molecole come benzene, toluene e xylene da soluzioni acquose che simulano reflui petrolchimici. Risultati analoghi

sono stati ottenuti con tufi clinoptilolitici della Romania, contenenti zeolite in percentuali dal 50 al 60%, modificati con DDTMA⁺ (Popovici *et al.*, 1997).

Va sottolineato che, nel caso del processo di adsorbimento, non è necessario che si formi la micella completa, ma basta anche una emimicella, in quanto la presenza degli anioni sulla superficie della micella, non bloccherebbe il processo di adsorbimento, ma lo complicherebbe allungandone i tempi. Difatti le molecole organiche dovrebbero prima “spostare” gli anioni presenti sulla superficie, per poi accedere all’interno della struttura micellare.

Un’ulteriore ricerca sullo stesso argomento ha dimostrato che, in presenza di molecole organiche ionizzabili, il meccanismo di adsorbimento può dipendere dal pH e può implicare anche il meccanismo di scambio anionico in un’azione sinergica con il meccanismo di adsorbimento (Li *et al.*, 2000).

Sperimentazioni più recenti hanno invece messo in luce una incrementata attività delle zeoliti naturali modificate con surfattante nei confronti delle micotossine (Tomašević-Čanović *et al.*, 2003; Stoišić *et al.*, 2004). Ad esempio, per la preparazione di una clinoptilolite serba alterata superficialmente con ODMBA⁺ o DODDA⁺ sono stati studiati due differenti metodi (in umido, ad esempio, un’attivazione in sospensione, mentre a secco, un processo tribochimico). Non è stata riscontrata alcuna differenza nelle prestazioni dei materiali, indipendentemente dalla tecnica di preparazione scelta: infatti, il comportamento all’adsorbimento nei confronti dell’ aflatossina B₁, dell’ ocratossina A e dello zearalenone è stato sostanzialmente equivalente (Tomašević-Čanović *et al.*, 2003).

Inoltre, la stessa zeolite, modificata con ODMBA⁺, si è dimostrata essere differentemente efficace nell'assorbire le tre sopracitate micotossine, dal momento che le zeoliti modificate superficialmente sono risultate essere maggiormente selettive per le meno polari ocratossina A e zearalenone rispetto agli stessi materiali zeolitici non modificati, mentre l'opposto accade per la più polare aflatossina B₁ (Daković *et al.*, 2005).

L'efficacia della clinoptilolite serba modificata con surfattante nei confronti dello zearalenone è stata confermata *in vivo* impiegando questo materiale come supplemento nella dieta di agnelli e ratti. Per eliminare completamente le micotossine da fegato, reni e muscoli di tutti gli animali esaminati è stata sufficiente un'aggiunta dello 0.5% di clinoptilolite modificata con ODMBA⁺ (Stoišić *et al.*, 2004).

Più di recente, è stata presa in considerazione una clinoptilolite modificata superficialmente come strumento per controllare l'inquinamento dell'acqua da pesticidi, derivante dalla lisciviazione o da applicazioni improprie sui suoli. A tale scopo è stata utilizzato un tufo clinoptilolitico serbo, caratterizzato da CEC ed ECEC pari a 1570 e 75 mmoli·kg⁻¹, rispettivamente. Questo materiale, modificato con il catione surfattante SBDMA⁺, è stato testato come adsorbente per la rimozione dall'acqua di atrazina, lindano e diazinone, tre comuni pesticidi. Esperimenti in batch hanno rivelato capacità di adsorbimento rispettivamente di 2.0, 4.4 e 3.4 μmol·g⁻¹, mentre test in colonna hanno mostrato che, partendo da soluzioni acquose di lindano e diazinone prossime alla saturazione, potrebbero essere raccolti volumi di acqua depurata pari a 500-600 volte il volume del letto,

prima del raggiungimento del punto di breakthrough (Lemić et al., 2006).

Per concludere, uno studio teorico sull'interazione tra zeolite modificata con surfattante e farmaci ha dimostrato che la presenza del catione surfattante ABDMA⁺ sulla superficie esterna della clinoptilolite potrebbe migliorare l'adsorbimento di alcuni farmaci idrofobi, come il sulfametossazolo, sulla superficie della zeolite. Al contrario, la zeolite non modificata preferisce farmaci polari, come il metronidazolo. L'aspirina presenta un comportamento intermedio (Lam et al., 2006).

1.4 Recenti applicazioni delle zeoliti sintetiche basate sull'interazione superficiale con cationi e molecole

Zeoliti (Karapanagioti *et al.*, 2005; Daković *et al.*, 2003; Song *et al.*, 2005), argille (Krishna *et al.*, 2001; Lee et al., 2002), ossidi metallici (Usher *et al.*, 2003) e silicati mesoporosi (Stein *et al.*, 2000) sono stati funzionalizzati con gruppi organici allo scopo di variare le proprietà di tali materiali.

Come precedentemente detto, le zeoliti, per la loro estesa area superficiale, capacità di scambio ionico, varietà di strutture, dimensione dei pori e possibile funzionalizzazione, risultano molto versatili e vantaggiose per una loro applicazione come SMZ sia nella rimozione contemporanea di cationi ed anioni potenzialmente tossici, sia come adsorbenti di grosse molecole organiche. Fino ad oggi, però, solo la clinoptilolite, zeolite naturale estremamente diffusa, è stata

intensamente investigata come possibile supporto di grosse molecole surfattanti (ad es. HDTMA) per la formazione di SMZ.

I soddisfacenti risultati ottenuti con questa zeolite hanno indotto ad estendere la ricerca anche verso altre zeoliti, naturali e sintetiche, aventi peculiarità differenti come le dimensioni delle finestre di accesso ai canali, il rapporto silicio/alluminio, ecc., anche per verificare l'influenza di questi parametri sulla formazione di SMZ e sulle loro possibili applicazioni.

Recentemente si è investigato sulla possibile preparazione di SMZ aventi come supporto zeolitico materiali sintetici tipo LTA (A) e FAU (X ed Y), nelle loro forme originarie sodiche e/o prescambiate al calcio, caratterizzate da una differente distribuzione e dimensione dei pori (Meier et al., 1992), con alcuni surfattanti cationici a lunga catena, quali esadeciltrimetilammonio-cloruro (HDTMA-Cl), stearildimetilbenzilammonio-cloruro (SDMBA-Cl) e distearildimetilammonio-cloruro (DSDMA-Cl). L'obiettivo era quello di valutare l'efficacia delle zeoliti sintetiche modificate con surfattanti nell'adsorbire alcuni dei pesticidi più comunemente utilizzati, caratterizzati da differente polarità e dimensioni molecolari, ed in particolare di stabilire se l'adsorbimento dipende dal tipo di zeolite piuttosto che dal surfattante utilizzato (Jovanović *et al.*, 2006).

Tale studio ha dimostrato che le quantità di surfattanti adsorbite superficialmente seguono l'ordine HDTMA > SDMBA > DSDMA, ed inoltre, a parità di catione organico, le capacità di adsorbimento sono funzione del tipo di cationi extrareticolari ed aumentano all'aumentare del rapporto Si/Al, in particolare dipendono dall'abbondanza e dall'accessibilità dei siti disponibili per l'adsorbimento.

L'efficienza di adsorbimento dei pesticidi sperimentati è invece risultata essere dipendente dal tipo di zeolite, dai cationi extrareticolari e dal surfattante cationico utilizzato per la funzionalizzazione. Comparando le zeoliti A, X ed Y, i più alti valori dell'indice di adsorbimento sono stati ottenuti per la zeolite NaY modificata. Anche le zeoliti sperimentate, non modificate superficialmente, hanno manifestato proprietà di adsorbimento nei confronti degli stessi pesticidi, ma in ogni caso le quantità di molecole adsorbite sono risultate significativamente più piccole rispetto ai valori ottenuti nel caso delle corrispondenti zeoliti funzionalizzate.

Nel corso della sperimentazione è stato testato, allo stesso scopo, anche un campione di clinoptilolite serbo, ed i risultati sembrano dimostrare che le zeoliti sintetiche modificate superficialmente si rivelano essere adsorbenti più efficaci da un punto di vista ambientale rispetto ad una clinoptilolite funzionalizzata con surfattante.

Il grosso limite, però, della sperimentazione precedentemente descritta riguarda la formazione o meno di una micella completa. È probabile che la differente capacità di adsorbimento mostrata dalla clinoptilolite potrebbe essere dovuta alla formazione della micella, e non di una emimicella, il che, come detto nel paragrafo 1.3.3, rallenta il processo di adsorbimento. Inoltre in questa sperimentazione nulla si dice sui tempi di formazione micellare e sulle ECEC dei campioni utilizzati, anche perché non erano parametri necessari ai fini di questa ricerca.

Oltre a ciò, zeoliti sintetiche con strutture tipo FAU (13X) e LTA (4A) sono state modificate superficialmente mediante interazione con il surfattante N-cetilpiridina-bromuro (CPB), con lo scopo di valutare

le proprietà di adsorbimento di tali zeoliti modificate nella rimozione di contaminanti dalle acque si scarico dei processi di conciatura (Covarrubias *et al.*, 2008).

La zeolite tipo FAU modificata superficialmente con CPB ha manifestato la più elevata capacità di ritenzione del Cr(VI), in virtù di una maggiore ritenzione dello stesso anione e di una elevata capacità di adsorbimento del CPB da parte della corrispondente forma non modificata della zeolite, caratterizzata da un'ampia apertura dei pori. Inoltre, la stessa zeolite modificata ha mostrato una elevata stabilità termica, dovuta alle particolari interazioni tra le molecole di CPB e la superficie della zeolite. In aggiunta, le capacità di scambio della zeolite FAU nei confronti del catione Cr(III) sono risultate incrementate a seguito del caricamento con CPB, e ciò sembrerebbe essere dovuto ad un meccanismo aggiuntivo di ritenzione ad opera del surfattante adsorbito. Anche la capacità di adsorbimento del toluene da parte della zeolite modificata superficialmente con CPB è risultata elevata, per effetto della superficie idrofobica del CPB e dell'adsorbimento nei siti interni della zeolite.

La sperimentazione ha perciò verificato l'efficacia della zeolite FAU modificata superficialmente con CPB nella rimozione simultanea dei contaminanti Cr(III), Cr(VI) e toluene dalle soluzioni acquose.

Da tutto ciò si evince comunque la necessità di un maggiore approfondimento sulla caratterizzazione di base delle proprietà superficiali di scambio ed adsorbimento di termini zeolitici sintetici commerciali come quelli sino ad ora utilizzati.

Riferimenti bibliografici

- Boyd S. A., Shaobai S., Lee J., Mortland M. M. *Clays Clay Miner.* (1988), **36** 125-130.
- Bowman R.S., Sullivan E.J., Li Z., in: C. Colella and F.A. Mumpton (Eds.), *Natural Zeolites for the Third Millennium*, De Frede Editore, Napoli, Italy, 2000, p. 287.
- Bowman R.S. (2003) *Micropor. Mesopor. Mater.* **61** 43.
- Buondonno A., Capasso S., Colella A., Colella C., Coppola E., Grilli E., Langella A., Salvestrini S. in: G. Giordano (Ed.), in *Proc. 7th Convegno Naz. Scienza Tecn. Zeoliti*, Centro Edit. e Librario, Università della Calabria, Rende (CS), Italy, 2005, p. 151.
- Buondonno A., Colella A., Coppola E., de Gennaro B., de' Gennaro M., Gargiulo N., Langella A., Leone A.P., Letizia A., Rubino M., Colella C., 15th International Zeolite Conference, Beijing, PRC, 2007, submitted.
- Cadena F. *J. Environ. Eng.* (1989), **115** 756-767.
- Cadena F., Cazares E., in D.W. Ming and F.A. Mumpton, *Natural Zeolites '93, Occurrence, Properties, Use*, International Committee on Natural Zeolites, Brockport, N.Y., 1995, p. 309.
- Capasso S., Colella C., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S., *Water Environ. Res.* **79** in press.
- Capasso S., Salvestrini S., Coppola E., Buondonno A., Colella C. (2005) *Appl. Clay Sci.* **28**(1-4) 159.
- Capasso S., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S., Colella C. *Clay. Clay Min.*, 2007, submitted.
- Capasso S., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S., Colella C. 15th International Zeolite Conference, Beijing, PRC, 2007, submitted.
- Capasso S., Salvestrini S., Coppola E., Buondonno A., Colella C. (2007) *J. Porous Mat.*, in press.
- Chen Y. L., Chen S., Frank C., Israelachvili J. *J. Colloid Interface Sci.* (1992), **153** 244-265.

- Concepción-Rosabal B., Balmaceda-Era J., Rodriguez-Fuentes G. (2000) *Micropor. Mesopor. Mat.* **38** 161.
- Covarrubias C., García R., Yáñez J., Arriagada R. J. (2008) *Porous Mater.* **15** 491.
- Daković A., Tomašević-Čanović M., Rottinghaus G.E., Dondur V., Mašić Z. (2003) *Colloid Surface B, Biointerfaces* **30** 157.
- Daković A., Tomašević-Čanović M., Dondur V., Rottinghaus G.E., Medaković V., Zarić S. (2005) *Colloid Surface B* **46** 20.
- Dvorak M. (1989) *Vet. Med. (Prague)* **35** 307.
- Farías T., Ruiz-Salvador A.R., Rivera A. (2003) *Micropor. Mesopor. Mat.* **61** 117.
- Garcia Hernández J.E., Notario del Pino J.S., Gonzáles Martín M.M., Díaz R., Febles Gonzáles E.J. (1995) *Environ. Pollut.* **88** 355.
- Ghiaci M., Abbaspur A., Kiaa R., Seyedeyn-Azad F. (2004) *Seperation and Purification Technology* **40** 217.
- Haggerty G.M., Bowman R.S. (1994) *Environ. Sci. Technol.* **28** 452.
- Harvey R.B., Kubena L.F., Elissalde M.H., Phillips T.D. (1993) *Avian Dis.* **37** 67.
- Hayakawa K., Morita T., Ariyoshi M., Maeda T., Satake I. J. (1996) *Colloid Interface Sci.* **177** 621.
- Hofmeister F. (1888) *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol* **24** 247.
- Huwig A., Freimund S., Käppeli O., Dutler H. (2001) *Toxicol. Lett.* **122** 179.
- Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R.K. (2005) *J. Coll. Int. Sci.* **286** 755.
- Jovanović V., Dondur V., Damjanović Lj., Zakrzewska J., Tomašević-Čanović M. (2006) *Materials Science Forum* **518** 223.
- Karapanagioti H., Sabatini D., Bowman R. (2005) *Water Res.* **30** 699.
- Krishna B.S., Murty D.S.R., Jai Prakash B.S. (2001) *Appl. Clay Sci.* **20** 65.
- Kvachantiradze M., Tvalchrelidze E., Kotetishvili M., Tsitsishvili T. (1999) in: I. Kiricsi, G. Pál-Borbély, J. B Nagy and H.G. Karge (Eds.), *Porous Materials in Environmental Friendly Processes, Stud. Surf. Sci. Catal.* **125** 731.
- Kyriakis S.C., Papaioannou D.S., Alexopoulos C., Polizopoulou Z., Tzika E.D., Kyriakis C.S. (2002) *Microp. Mesop. Mat.* **51** 65.

- Lam A., Sierra L.R., Rojas G., Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Montero L.A. (1998) *Micropor. Mesopor. Mat.* **23** 247.
- Lam A., Rivera A. (2006) *Micropor. Mesopor. Mater.* **91** 181.
- Lami L., Casal B., Quadra L., Merino J., Alvarez A., Ruiz-Hitsky E. (1999) *Green Chem.* **1** 199.
- Lee J., Crum J. R., Boyd S. A. *Environ. Sci. Technol.* (1989), **23** 1365-1372.
- Lee S.Y., Kim S.J. (2002) *Appl. Clay Sci.* **22** 55.
- Lemić J., Kovačević D., Tomašević-Čanović M., Kovačević D., Stanić T., Pfend R. (2006) *Water Res.* **40** 1079.
- Li Z., Bowman R.S. (1997) *Environ. Sci. Technol* **31** 2407.
- Li Z., Bowman R.S. (1998) *Environ. Sci. Technol* **32** 2278.
- Li Z., Burt T., Bowman R.S. (2000) *Environ. Sci. Technol.* **34** 3756.
- Mayura K., Abdel-Wahhab M.A., McKenzie K.S., Sarr A.B., Edwards J.F., Naguib K., Phillips T.D. (1998) *Toxicol. Sci.* **41** 175.
- Meier W.M., Olson D.H. (1992) Zeolites-Special Issue, Atlas of Zeolite Structures Types **12** 449.
- Ming D.W., Dixon J.B. (1987) *Clay. Clay Min.* **35** 463.
- Ming D.W., Allen E.R. in D.L. Bish and D.W. Ming (Eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 45, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington 2001, p. 619.
- Nikashina V.A., Gembitskii P.A., Kats E.M., Boksha L.F., in G. Kirov, L. Filizova and O. Petrov (Eds.), Natural Zeolites Sofia '95, Pensoft, Sofia 1997, p. 55.
- Ortatatli M., Oğuz H., Hatipoğlu F., Karaman M. (2005) *Res. Vet. Sci.* **78** 61
- Papaioannou D.S., Kyriakis S.C., Papasteriadis A., Roumbies N., Yannakopoulos A., Alexopoulos C. (2002) *Res. Vet. Sci.* **72** 61.
- Papaioannou D.S., Kyriakis C.S., Alexopoulos C., Tzika E.D., Polizopoulou Z., Kyriakis S.C. (2004) *Res. Vet. Sci.* **76** 19.
- Papaioannou D., Katsoulos P.D., Panousis N., Karatzias H. (2005) *Micropor. Mesopor. Mat.* **84** 161.
- Pawesey S., Yach K., Reven L. (2002) *Langmuir* **18** 5205.

- Petrovic M.A., Barrett W.C., Larsson-Kovach L.M., Reid C.M., Lisk D.J. (1998) *Chemosphere* **37** 249.
- Popovici E., Vatajanu A., Anastasiu A. in G. Kirov, L. Filizova and O. Petrov (Eds.), *Natural Zeolites Sofia '95*, Pensoft, Sofia 1997, p.61.
- Rivera A., Rodriguez-Fuentes G., Altshuler E. (1998) *Micropor. Mesopor. Mat.* **24** 51.
- Rodriguez-Fuentes G., Barrios M.A., Iraizoz A., Perdomo I., Cedré B. (1997) *Zeolites* **19** 441.
- Rodriguez-Fuentes G., Iraizoz A., Barrios M.A., Rivera A., Concepción B., Torres J.C., Simon R., Perdomo I., Zaldivar V., Ruiz-Salvador A.R., Cedré B., Mir M., Lam A., Gener M., in Program and Abstracts, Zeolite '97, 5th Int. Conf. on Occurrence, Properties, Utilizations of Natural Zeolites, De Frede, Napoli, Italy, 1997, p. 258.
- Singh R., Dutta P.K. (1999) *Micropor. Mesopor Mater.* **32** 29.
- Song W., Li G., Grassien V.H., Larsen S.C. (2005) *Environ. Sci. Technol.* **39** 1214
- Sopková A., Mezeš P. (1996) *J. Therm. Anal.* **46** 471.
- Sopková A., Janaková E. (1998) *J. Therm. Anal.* **53** 477.
- Spotti M., Fracchiolla M.L., Arioli F., Caloni F., Pompa G. (2005) *Vet. Res. Commun.* **29**(6) 507.
- Stapleton M. G., Sparks D. L., Dentel S. K. (1994) *Environ. Sci. Technol.* **28** 2330-2335.
- Stein A., Melde B.J., Schroden R.C. (2000) *Adv. Mater.* **12** 1403.
- Stevenson F. J., Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. J. Wiley and Sons, New York, NY, USA, 1982, 443 pp.
- Stoišić D., Stojković M., Daković A., Adamović M., Tomašević-Čanović M. (2004) *Acta Veterinaria* (Beograd) **54**(1) 53.
- Tomašević-Čanović M., Dumić M., Vucicević O., Masić Z., Zurovac-Kuzman O., Daković A. in G. Kirov, L. Filizova and O. Petrov (Eds.), *Natural Zeolites Sofia '95*, Pensoft, Sofia 1997, p. 127.
- Tomašević-Čanović M., Daković A., Rottinghaus G.E., Matijašević S., Duričić M. (2003) *Micropor. Mesopor. Mat.* **61** 173.

Usher C.R., Michael A.E., Stec D., Grassian V.H. (2003) *Atmos. Environ.* **37** 5337.

Vujaković A.D., Tomašević-Čanović M.R., Daković A.S., Dondur V.T. (2000) *Appl. Clay Sci.* **17** 265.

Zhang Z. Z., Sparks D. L., Scrivner N. C. (1993) *Environ. Sci. Technol.* **27** 1625-1631.

CAPITOLO II

Le Zeoliti: Struttura, proprietà ed applicazioni

2.1 Cenni storici

Nel 1756 il mineralogista svedese Cronsted osservò una serie di minerali che, riscaldati, sembravano bollire e li chiamò *zeoliti*, termine derivante dall'unione delle due parole greche ζειν, bollire, e λιθος, pietra (Gottardi e Galli, 1985).

Le zeoliti scoperte da Cronsted si trovano in rocce di origine vulcanica. Esse possono essere generalmente presenti in formazioni basaltiche, o di origine simile, di era geologica recente.

Per circa duecento anni le zeoliti destarono attenzione solo a livello naturalistico fino a quando, nel 1925, Weigel e Steinhoff descrissero le proprietà di setaccio molecolare della cabasite, anche se già nel 1858 Eichhorn aveva mostrato che cabasite e natrolite potevano essere utilizzate come scambiatori ionici dotati di reversibilità (Dyer, 1988).

Da allora, e per tutta la prima metà di questo secolo, l'attenzione dei ricercatori è stata rivolta principalmente allo studio della struttura e della composizione chimica delle zeoliti.

Con R.M. Barrer, a partire dal 1938, inizia un processo di studio sistematico delle zeoliti sia dal punto di vista chimico che fisico. Barrer ha inoltre fornito uno studio teorico ed un modello quantitativo del fenomeno di scambio ionico, della disidratazione e

dell'adsorbimento di sostanze gassose con zeoliti, e soprattutto ha mostrato che è possibile sintetizzare in laboratorio, attraverso reazioni idrotermali, sia zeoliti presenti in natura sia zeoliti senza controparte naturale (Dyer, 1988).

Nel 1949 il processo di sintesi delle zeoliti ha conosciuto una svolta: mentre i primi esperimenti di sintesi miravano a replicare in laboratorio le condizioni naturali in cui presumibilmente le zeoliti si erano formate, cioè alte temperature e pressioni e soluzioni saline fortemente concentrate, un gruppo di lavoro della Union Carbide, diretto da R.M. Milton, sintetizzò materiali zeolitici con un processo idrotermale a bassa temperatura, notevolmente più semplice.

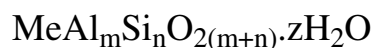
Sulla base di queste acquisizioni, la seconda metà del secolo è stata rivolta alla ricerca delle possibili applicazioni tecnologiche delle zeoliti nei molteplici settori quali l'agricoltura, l'acquacoltura, l'alimentazione animale e il disinquinamento ambientale, in senso stretto o come sostituti di composti inquinanti.

Inoltre negli anni '60, a seguito della scoperta dell'attività catalitica delle zeoliti, sono state avviate ricerche su scala mondiale, spesso incoraggiate dalle grandi compagnie petrolifere, volte prima alla verifica dell'utilizzo di questi materiali come catalizzatori in processi d'interesse industriale, ed in seguito alla ricerca di giacimenti zeolitici utilizzabili a tale scopo.

A seguito di tali ricerche, nel lasso di un ventennio, le zeoliti sono state riconosciute come uno dei materiali più diffusi nella crosta terrestre, non solo presenti in rocce di origine vulcanica, ma anche e soprattutto in giacimenti di grandi dimensioni ed elevata purezza, anche superiore al 90%.

2.2 *Struttura e classificazione delle zeoliti*

Da un punto di vista chimico le zeoliti sono dei silico-alluminati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi che, strutturalmente, appartengono alla classe dei tectosilicati (Breck, 1974), e cui corrisponde la seguente formula minima:



dove Me rappresenta un catione metallico di valenza m , mentre n e z sono numeri, generalmente non interi, variabili nell'ambito delle varie zeoliti e spesso nell'ambito del singolo termine. Il valore minimo del rapporto n/m è 1, come previsto dalla *regola di Loewenstein* (Loewenstein, 1954); al contrario, non esiste limite superiore. Infatti in tali strutture, mentre non si riscontra mai che l'alluminio sia l'elemento coordinante di due tetraedri contigui, tale evenienza può verificarsi per il silicio senza alcuna limitazione. Il valore di z per ogni singolo termine è funzione, oltre che della natura della zeolite, anche della temperatura e della pressione parziale del vapore d'acqua nell'ambiente.

Le strutture zeolitiche sono descrivibili come insiemi di tetraedri che costituiscono le unità *primarie* (Breck, 1974), al cui centro sono presenti gli atomi di silicio o di alluminio e ai cui vertici sono situati atomi di ossigeno che fanno da ponte tra le diverse unità. La suddetta descrizione è in effetti caratteristica di tutti i tectosilicati. Il più semplice, da un punto di vista chimico, fra i tectosilicati è la silice (SiO_2), nella quale i tetraedri sono tutti centrati dal silicio.

Nella struttura tridimensionale dei tectosilicati è però possibile la sostituzione dello ione coordinante il tetraedro, senza che si alterino le caratteristiche di omogeneità del reticolo cristallino. Introducendo uno ione di valenza minore del silicio, si liberano cariche negative, inducendo l'introduzione di cationi metallici in posizioni strutturali non appartenenti all'impalcatura tetraedrica, che possono essere allontanati o scambiati in maniera reversibile senza alterare la stabilità della struttura. Le specie ioniche capaci di sostituirsi vicendevolmente in una struttura sono dette vicarianti ed il fenomeno prende il nome di “vicarianza” o “sostituzione isomorfa”.

Il fenomeno della vicarianza è fondamentale e, nel caso delle zeoliti, riguarda la sostituzione silicio-alluminio con conseguente eccesso di carica negativa (il silicio è tetravalente mentre l'alluminio è trivalente), che viene bilanciata dall'introduzione di cationi metallici in posizione interstiziale allo scopo di garantire l'elettroneutralità. Tale sostituzione isomorfa può essere più o meno ampia e costituisce, almeno nelle zeoliti, una differenziazione tra i vari possibili tipi e quindi tra le loro applicazioni, in relazione al rapporto Si/Al. Ma è essa stessa anche un fattore discriminante nell'ambito di uno stesso tipo: infatti la maggior parte delle zeoliti può presentare rapporti Si/Al variabili entro estesi intervalli (Breck, 1974).

La disposizione spaziale di tali tetraedri genera una rete di cavità e di canali interconnessi, normalmente occupati da molecole d'acqua e da cationi che hanno il compito di bilanciare il difetto di carica positiva dei tetraedri contenenti alluminio.

A parte la sostituzione $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$, esistono o sono possibili altre sostituzioni isomorfe nei tectosilicati (Barrer, 1982). Alcune,

specialmente in natura, hanno rilevanza molto scarsa che non va oltre il puro interesse scientifico, altre possono essere invece indotte tramite sintesi per particolari interessi applicativi.

Un'analisi dettagliata delle strutture note ha permesso di evidenziare che le impalcature zeolitiche possono essere descritte a partire da unità strutturali più complesse, proposte da Meier ed Olson (1992), dette *secondarie* e definite S.B.U. (Secondary Building Units), riportate schematicamente in Figura 2.1.

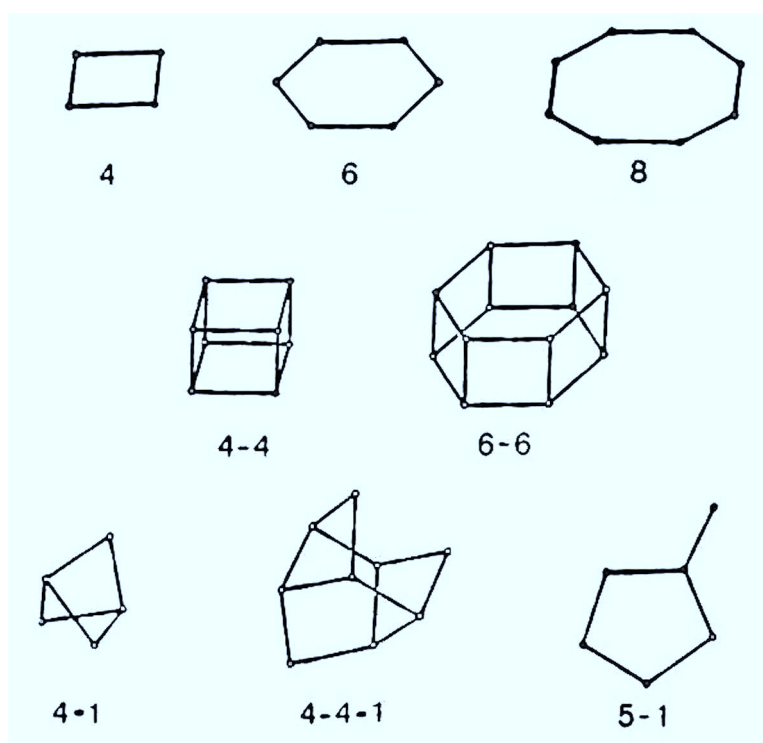


Figura 2.1 – Unità secondarie elementari principali

In natura sono state identificate circa 60 specie di minerali zeolitici, con rapporto Si/Al compreso, a parte rare eccezioni, tra 1 e 5, mentre le specie sintetiche risultano essere più di 200, con contenuto

di Si molto variabile fino a termini completamente silicici. Il silicio può essere sostituito completamente da alluminio e fosforo, dando origine ad una serie di composti di formula $AlPO_4$, che sono ancora considerate zeoliti pur se non contengono silicio. Infatti l'International Mineralogical Association (IMA) ha di recente dato una definizione più ampia del termine “zeolite”, includendo anche composti in cui Al e/o Si possono anche essere assenti:

"Un minerale zeolitico è una sostanza cristallina la cui struttura è caratterizzata da un'impalcatura di tetraedri interconnessi, costituiti da quattro atomi di ossigeno che circondano un catione. L'impalcatura comprende cavità e canali, usualmente occupati da molecole d'acqua e da cationi extrareticolari, che sono normalmente scambiabili. I canali sono sufficientemente larghi da consentire il passaggio di specie ospiti. Nelle fasi idrate la disidratazione si registra a temperature di solito inferiori a 400°C ed è in larga parte reversibile. Il reticolo può essere interrotto da gruppi (OH, F) che occupano apici dei tetraedri non condivisi con tetraedri adiacenti".

2.3 Le proprietà

Ciò che distingue le zeoliti dagli altri tectosilicati è la presenza nelle loro strutture di cavità e di canali uniformi, intercomunicanti e di dimensioni comprese tra 3 e 10 Å, con la conseguenza che esse risultano caratterizzate da estese superfici ed ampi volumi interni. Questi ultimi sono occupati in condizioni normali dall'acqua o, previa rimozione di questa per trattamento termico, da molecole,

specialmente polari, di diametro critico non maggiore delle finestre di accesso ai canali stessi.

Appare chiaro allora la funzione di *adsorbenti specifici* esibita dalle zeoliti (Breck, 1974; Colella, 1989; Aiello *et al.*, 1980; Nastro e Colella, 1983) e la possibilità di un loro impiego in processi di separazione di miscele gassose e liquide sulla base del diametro critico dei costituenti che può essere minore o uguale di quello delle finestre di accesso ai canali (azione di *setacciamento molecolare*).

Si può procedere ad esempio alla separazione degli idrocarburi saturi lineari da quelli a catena ramificata o, data la spiccata selettività verso le molecole polari, è possibile separare gli idrocarburi saturi da quelli insaturi, che sono meno polari.

Le estese superfici interne e la presenza su di esse di siti attivi determinano, inoltre, le condizioni per un proficuo utilizzo di questi composti in qualità di *catalizzatori* (Dyer, 1988). È, infatti, possibile la creazione di siti attivi, ottenuta per sostituzione dei cationi dell'impalcatura con ioni H^+ , attraverso i quali è possibile catalizzare reazioni quali cracking, ossidazione, polimerizzazione e isomerizzazione. Al meccanismo classico che passa attraverso la formazione di complessi attivati a bassa energia, si deve anche aggiungere la possibilità di utilizzo di una estesa superficie specifica disponibile, requisito fondamentale per una efficace catalisi.

Una delle principali proprietà delle zeoliti è quella di fungere da *scambiatori cationici*. Una volta, infatti, poste a contatto con soluzioni elettrolitiche sono in grado di scambiare, in maniera più o meno completa, gli ioni presenti nel proprio reticolo con quelli presenti nella fase acquosa.

Tale proprietà è determinata dal fatto che i cationi, presenti nei canali per bilanciare la carica negativa del reticolo, derivante dalla presenza di alluminio in coordinazione tetraedrica, sono legati piuttosto debolmente all'impalcatura anionica della zeolite. Infatti i legami ionici esistenti tra quest'ultima ed i cationi risultano fortemente indeboliti a causa dell'azione dielettrica esercitata dalle molecole d'acqua. Ciò rende possibile la sostituzione di tali cationi con altri presenti nella fase soluzione.

L'entità massima di tale sostituzione è definita dalla *capacità di scambio cationico*: essa rappresenta il numero di milliequivalenti di cationi che possono essere scambiati per grammo di materiale zeolitico. Tale grandezza è funzione del rapporto Si/Al, in particolare è massima quando tale rapporto tende all'unità, poiché in tal caso diviene massimo l'eccesso di carica negativa determinato dalla presenza dell'alluminio e quindi massima la presenza di ioni extrareticolari all'interno dei canali zeolitici.

La CEC teorica di una zeolite si differenzia da quella effettiva essenzialmente per due motivi: da un lato caratteristiche strutturali possono ostacolare l'uscita o l'ingresso di specifici cationi dalle cavità, dall'altro fattori esterni possono influenzare la quantità di cationi scambiati. Più precisamente, dal momento che lo scambio ionico coinvolge gli ioni presenti nella zeolite e quelli che si trovano in soluzione, il grado di scambio varia al variare dell'affinità della zeolite per ciascun tipo di ione.

Tale affinità non si definisce in modo assoluto, ma come confronto fra due cationi differenti. È possibile, infatti, definire delle *sequenze di selettività* che consentono di ordinare i cationi sulla base dell'affinità

che la zeolite ha mostrato nei loro confronti (Colella e Pansini, 1988; Pansini e Colella, 1989; Pansini e Colella, 1991; Colella *et al.*, 1994). Tali sequenze possono essere ricavate attraverso la determinazione delle costanti di equilibrio per reazioni di scambio che vedono coinvolte lo stesso scambiatore e differenti tipologie di catione. Per *selettività* si intende la preferenza della zeolite verso un catione piuttosto che un altro, e può essere quantitativamente espressa mediante un fattore di separazione, α_B^A :

$$\alpha_B^A = \frac{E_A(z) \cdot E_B(s)}{E_A(s) \cdot E_B(z)} \quad (2.1)$$

Il fattore di separazione dipende dalla concentrazione totale della soluzione, dalla temperatura e da $E_A(s)$, ma non è influenzato, per come è definito, dall'unità di misura in cui la concentrazione è espressa.

Nel caso di $\alpha_B^A > 1$, lo ione entrante A è preferito a B (zeolite selettiva per A), mentre nel caso contrario (zeolite selettiva per B) sarà $\alpha_B^A < 1$. Il caso, infine, di $\alpha_B^A = 1$ indica che la zeolite non ha preferenza per nessuno fra i due cationi, lo scambio ionico è “ideale” e segue la legge di azione di massa.

La Figura 2.2 consente un'interpretazione grafica del fattore di separazione: la diagonale rappresenta i punti in cui α_B^A è uguale ad uno, le curve reali si discostano però in maniera più o meno marcata da tale andamento, mostrando selettività per uno dei due cationi, ed

α_B^A può essere calcolato graficamente dal rapporto fra le aree dei due rettangoli I e II:

$$\alpha_B^A = \frac{E_A(z) \cdot E_B(s)}{E_A(s) \cdot E_B(z)} = \frac{\text{Area I}}{\text{Area II}} \quad (2.2)$$

La selettività di una zeolite è influenzata dai seguenti parametri:

- dimensioni e carica degli ioni (densità di carica degli ioni);
- concentrazioni totale e relativa degli ioni in soluzione;
- struttura del reticolo zeolitico e densità dei siti cationici;
- energia di idratazione dello ione in soluzione.

La *densità di carica reticolare*, indicata generalmente con δ , dipende dal grado di sostituzione del Si con Al, e quindi dal rapporto Si/Al, che in una zeolite può assumere valori molto differenti (Colella, 1996).

La densità di carica reticolare δ viene definita come (O'Connor e Townsend, 1985):

$$\delta = \frac{N_{Al} e^-}{V_{uc}} \quad (2.3)$$

con N_{Al} numero di tetraedri centrati dall'alluminio nella cella elementare, e^- carica dell'elettrone e V_{uc} volume della cella elementare, e può essere considerata come una misura della forza del campo anionico prodotto dalle cariche negative del reticolo zeolitico.

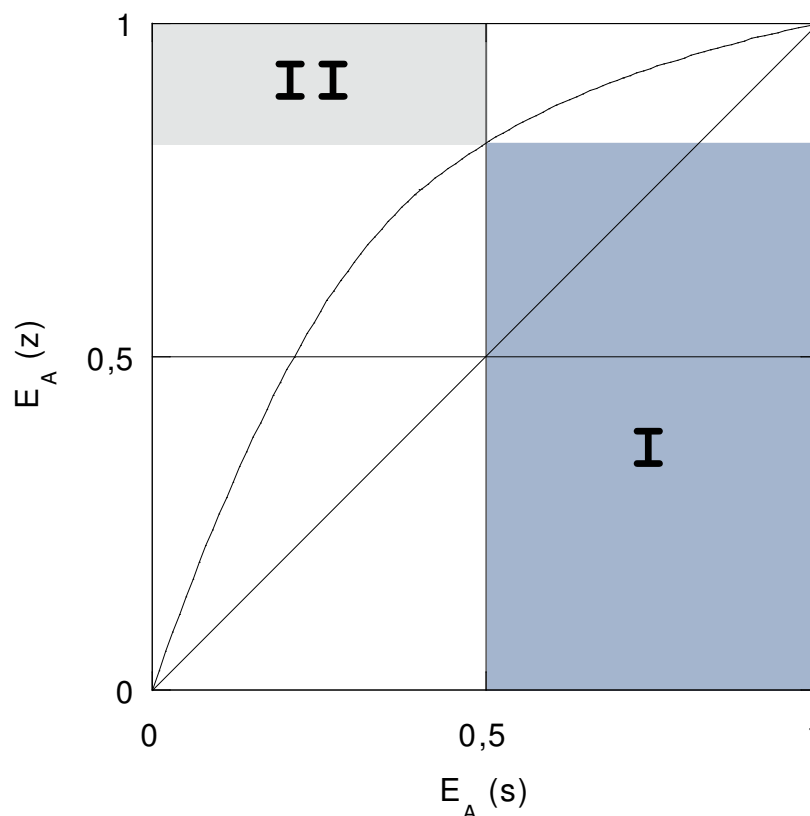
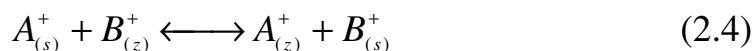


Figura 2.2 – Interpretazione grafica del fattore di separazione

Un campo anionico debole, determinato da strutture con alti rapporti Si/Al, è caratterizzato da una bassa densità di carica reticolare. Viceversa, un campo anionico forte, determinato da strutture con bassi rapporti Si/Al, è caratterizzato da un'alta densità di carica reticolare.

Eisenman nel 1962 formulò una teoria sulla selettività degli scambiatori cationici inorganici, successivamente ripresa da Sherry (1969) ed adattata al caso delle zeoliti. In essa vengono prese in considerazione le interazioni dei vari ioni con la soluzione e con la zeolite.

Prendendo in esame una reazione di scambio uni-univalente:



la variazione di energia libera ΔG° della reazione è esprimibile come:

$$\Delta G^{\circ} = (\Delta G_z^A - \Delta G_z^B) - (\Delta G_s^A - \Delta G_s^B) \quad (2.5)$$

Il primo addendo di questa relazione rappresenta la differenza fra l'energia libera dei due cationi nella zeolite, il secondo la differenza fra le energie libere di idratazione in soluzione.

Se la zeolite presenta un campo anionico forte il primo addendo è preponderante sul secondo, e sono preferiti cationi con raggio ionico minore; viceversa, se il campo anionico risulta debole, sarà il secondo addendo a prevalere e quindi la zeolite sarà selettiva per i cationi con raggio ionico maggiore, debolmente idrati.

Una schematizzazione della teoria di Eiseman-Sherry è riportata in Tabella 2.1.

Attraverso lo studio della selettività di una zeolite per più coppie di cationi è possibile ricavare le cosiddette sequenze di selettività (Sherman, 1978), in cui i cationi sono ordinati nel senso delle crescenti (o decrescenti) affinità per la zeolite: dallo studio di queste sequenze è possibile prevedere il comportamento della zeolite in diverse applicazioni pratiche.

Tabella 2.1 – Schematizzazione della teoria di Eiseman-Sherry

Zeolite con alto rapporto Si/Al	Zeolite con basso rapporto Si/Al
Campo anionico debole	Campo anionico forte
Bassa densità di carica negativa	Alta densità di carica negativa
Reazioni di scambio uni-univalente	
In una serie omologa (metalli alcalini) sono preferiti quelli con bassa densità di carica in quanto in tal caso l'interazione catione-soluzione prevale su quella catione-reticolo	In una serie omologa (metalli alcalini) sono preferiti quelli con alta densità di carica in quanto in tal caso l'interazione catione-reticolo prevale su quella catione-soluzione
Reazioni di scambio di-divalente	
Per i cationi bivalenti (metalli alcalino-terrosi) le zeoliti si comportano tutte allo stesso modo, cioè come scambiatori aventi campo anionico debole, per cui viene sempre preferito il catione con la più bassa densità di carica	
Reazioni di scambio uni-divalente	
Vengono preferiti i cationi monovalenti	Vengono preferiti i cationi divalenti

In conclusione le zeoliti, in quanto scambiatori cationici, presentano, rispetto alle tradizionali resine organiche, vantaggi e svantaggi: tra i primi possiamo includere l'esistenza di possibili e favorevoli *sequenze di selettività*, che consentono la rimozione selettiva di particolari cationi, la migliore stabilità termica ed il costo più basso, specialmente se si prendono in considerazione termini presenti abbondantemente in natura. Gli svantaggi risiedono, invece, nella minore capacità di scambio cationico e nella minore stabilità chimica.

2.4 Le applicazioni

Le applicazioni principali delle zeoliti a livello industriale, basate sulle loro specifiche proprietà, rientrano essenzialmente, come già anticipato, nel campo del trattamento delle acque, dell'adsorbimento e del setacciamento molecolare.

Inoltre, rilevanti quantità di zeoliti naturali sono tradizionalmente destinate all'edilizia e hanno trovato di recente anche applicazione come scambiatori cationici.

2.4.1 Adsorbimento

L'impiego delle zeoliti come adsorbenti è legato al sistema di canali e cavità in esse presenti ed è principalmente rivolto a processi industriali di separazione e purificazione, ma, mentre le applicazioni nel campo della purificazione dipendono dalla selettività delle zeoliti verso molecole polari o polarizzabili, i processi di separazione sono legati al setacciamento molecolare.

Per tali processi si fa largo impiego della zeolite A nella sua forma originaria o modificata per scambio ionico. La forma potassica viene, ad esempio, usata nel processo di essiccamento del gas di cracking. In questo caso, l'uso di un adsorbente con pori di ridotta dimensione, dato che l'ingombro del potassio è superiore a quello del sodio, ha lo scopo di rendere la zeolite selettiva per la molecola d'acqua, impedendo in tal modo l'adsorbimento anche di altri gas presenti in miscela.

Un altro utilizzo delle zeoliti come adsorbenti, che trova a tutt'oggi numerosi impieghi, è quello che prevede l'uso di zeoliti

sintetiche, preattivate, nelle intercapedini del vetro-camera, onde evitare la formazione d'acqua di condensa nell'intercapedine stessa. Altra applicazione è connessa con la captazione ed accumulo di energia solare (Tchernev, 1980; Nastro *et al.*, 1983), basata sull'adsorbimento d'acqua e sulla possibilità di utilizzare l'energia termica ad esso connessa.

E' infatti possibile immaginare che il processo di attivazione di una zeolite che riempia, sotto forma di granuli, un pannello a perfetta tenuta, possa avvenire ad opera dell'energia solare. Il vapore desorbito viene rimosso e l'energia, accumulata attraverso il desorbimento dell'acqua, viene restituita in una successiva fase di riadsorbimento, cioè la zeolite attivata ha la potenziale capacità di restituire l'energia immagazzinata nel corso della disidratazione, quando venga messa nella condizione di riadsorbire l'acqua di cui è stata privata.

Si può pensare di realizzare dei sistemi “aperti”, in cui l'acqua, desorbita dalla zeolite in fase di attivazione, non è recuperata, oppure sistemi “chiusi”, in cui l'acqua rilasciata dalla zeolite è recuperata e riutilizzata nella successiva fase di adsorbimento.

Basata ancora sul calore connesso con l'adsorbimento d'acqua è una recentissima applicazione delle zeoliti come barriere antincendio. Le zeoliti hanno, infatti, mostrato una migliore capacità di ritardare la trasmissione del calore rispetto ai materiali comunemente usati per questo scopo, quali la lana di roccia e la gibbsite; inoltre tale proprietà può essere ulteriormente migliorata facendo adsorbire alla zeolite delle sostanze inibitrici di fiamma.

2.4.2 *Catalisi*

L'utilizzo delle zeoliti come catalizzatori risale solo agli ultimi tre o quattro decenni ed è uno dei maggiori successi applicativi di questi materiali. Le zeoliti sono catalizzatori acidi dotati di notevole efficienza e versatilità, ma possono anche fungere da supporto a catalizzatori metallici e quindi essere utilizzati come catalizzatori bifunzionali. La funzione acida di questi materiali, la più elevata di quelle esibite dai catalizzatori eterogenei, è dovuta alla presenza di siti acidi di Bronsted e di Lewis nella loro struttura reticolare; siti acidi che possono essere ulteriormente aumentati con uno scambio iniziale con ioni ammonio e successiva eliminazione dell'ammoniaca per calcinazione: si ottiene così quella che viene definita la forma H della zeolite.

Il principale impiego di tali materiali come catalizzatori è il cracking catalitico in letto fluido, in cui frazioni pesanti del petrolio sono trasformate in frazioni più leggere. La zeolite che si utilizza in questo caso è la forma de-alluminata e stabile della Linde X.

Altra applicazione più recente è quella, sviluppata dalla Mobil, per l'ottenimento di benzine ad alto numero di ottano dove la zeolite, in questo caso la ZSM-5, viene utilizzata per la trasformazione del metanolo in una miscela di idrocarburi subito utilizzabile per i motori.

Nelle reazioni di ossidazione, idrogenazione, e di alchilazione, invece, i materiali zeolitici vengono utilizzati come supporto di catalizzatori metallici. Infatti il metallo può essere sia presente nel reticolo, sostituendo l'alluminio, o può essere introdotto nei canali del reticolo con un processo di scambio ionico come catione, che viene

poi ridotto tramite una corrente calda di idrogeno. In questi processi viene, in genere, utilizzato il complesso attivato Pt / H-mordenite.

Al di fuori delle singole applicazioni che possono interessare le zeoliti in relazione alle loro specifiche proprietà, la caratteristica che interessa tutti i catalizzatori zeolitici è la “shape selectivity” (selettività per forma), cioè la capacità di selezionare i prodotti di reazione in funzione del loro ingombro e della loro forma, in maniera tale che le molecole con dimensioni inferiori alle finestre di accesso ai canali della zeolite possono accedervi o uscirne, mentre quelle di dimensioni maggiori ne risultano impedito. Così, ad esempio, di una miscela di paraffine, solo le n-paraffine possono accedere ai canali oppure, nella reazione di alchilazione del benzene su catalizzatore H-ZSM-5 con impiego di etilene, si registra un’elevata selettività per il mono-etilbenzene, in quanto il dietilbenzene ha dimensioni tali da non poter poi uscire della struttura microporosa.

2.4.3 Scambio ionico

Gli impieghi delle zeoliti come scambiatori cationici spaziano dalla detergenza, alla produzione di ammendanti e fertilizzanti per suoli agricoli, dalla rimozione di inquinanti da acque di scarico alla zootecnia.

In detergenza, per l’abbattimento della durezza, è stata finora utilizzata quasi esclusivamente la zeolite sintetica Linde A, nella sua forma sodica, dati i bassi costi di produzione, legati in gran parte alla sua rapida cinetica di cristallizzazione ad alla sua selettività nei confronti del calcio. In alcuni casi alla Na-A si accoppia la Na-X,

anch'essa sintetica, al fine di migliorare l'efficienza di abbattimento del magnesio durante il ciclo di lavaggio.

In agricoltura e zootecnia, come nel campo della tutela ambientale, sono le zeoliti naturali ad assumere un ruolo predominante, sia per motivi di carattere economico, che per le specifiche proprietà connesse con la loro elevata selettività per specie tossiche e nocive.

2.4.4 Attività superficiale

Una recente applicazione delle zeoliti, in particolare quelle naturali, consiste, come anticipato nel capitolo precedente, nello sfruttare le proprietà di scambio cationico per modificare la chimica della loro superficie, in modo da variarne le caratteristiche superficiali e poter trattenere anioni e composti organici non polari in superficie.

Come anticipato, la più comune funzionalizzazione superficiale di questi materiali avviene attraverso lo scambio in superficie di cationi surfattanti, come l'esadeciltrimetilammonio (HDTMA), con relativa formazione all'interfaccia solido-liquido di una "emimicella", se la concentrazione di tali molecole in soluzione risulta essere inferiore o pari alla concentrazione critica di micella (cmc), e conseguente creazione di legami ionici più o meno forti, o di una "micella", se, invece, la concentrazione delle molecole di surfattante in soluzione supera il valore critico di micella (cmc), attraverso l'interazione delle code idrofobiche di queste.

La zeolite modificata superficialmente (SMZ) che si ottiene è, così, in grado di rimuovere simultaneamente anioni, cationi e molecole non polari dall'acqua.

La preparazione di un tale materiale, i costi relativamente bassi, ne fanno una valida alternativa all'impiego di carboni attivi e di resine scambiatrici di ioni nella rimozione di contaminanti ambientali dalle acque.

Per tali applicazioni (essenzialmente controllo dell'inquinamento chimico delle acque sotterranee o rimozione di composti organici dalle acque dei bacini petroliferi ed agenti patogeni dagli scarichi delle fognature) si è fatto uso sinora di zeoliti naturali, essenzialmente clinoptilolite, trattate con l'ammina quaternaria esadeciltrimetilammonio (HDTMA).

2.4.5 Altre applicazioni

Numerose negli ultimi anni sono state le proposte per l'impiego delle zeoliti in settori *non canonici*. Le zeoliti sono, infatti, candidate per i seguenti impieghi:

- come cariche nella fabbricazione di materiali polimerici. Si è osservato che, prescambiate al rame, le zeoliti possono svolgere azione antimicrobica, risultando utili per la produzione di manufatti da utilizzare in ambienti aperti al pubblico;
- come materiali a risposta ottica. Film sottili possono essere utilizzati per l'immagazzinamento di dati ottici;
- come strutture che ospitano specie elettrochimicamente attive per celle a combustibile;
- come setacci molecolari in membrane impiegate come sensori chimici;
- come materie prime per la produzione di materiali ceramici speciali;

- come strati sottili sulla superficie a struttura a nido d'ape delle marmitte catalitiche per migliorarne il potere disinfettante;
- in aggiunta al millenario impiego del tufo zeolitico come pietra da costruzione (de' Gennaro *et al.*, 1983; de' Gennaro *et al.*, 1984), è stata proposta un'altra applicazione nel settore edilizio, quale aggiunta ad *attività pozzolanica* del clinker di Portland (Sersale e Frigione, 1985). Il cemento ottenuto, nel quale trova una valida utilizzazione la polvere di cava, che si produce con il taglio dei blocchetti tufacei, presenta caratteristiche paragonabili a quelle del cemento pozzolanico.

2.5 *Le zeoliti naturali*

Le zeoliti naturali italiane, che destano maggiore interesse dal punto di vista applicativo, sono quelle che costituiscono i grandi giacimenti di tufo diffusi nell'Italia centro-meridionale (Sersale, 1978). Pure interessanti sono i depositi di clinoptilolite in Sardegna (de' Gennaro e Langella, 1996), la cui estensione è però limitata, se paragonata a quella dei tufi phillipsitici e cabasitici.

Nell'Italia centrale, tra Toscana e Lazio, sono presenti estesi giacimenti di zeoliti naturali, a prevalente contenuto di cabasite, in particolar modo nei distretti vulcanici dei Vulsini, dei Sabatini, di Vico, ed in misura minore nei Colli Albani (de' Gennaro *et al.*, 1996).

Nell'Italia meridionale, ed in particolare in Campania, esistono due giacimenti di zeoliti naturali: quello di *tufo giallo napoletano* (de' Gennaro *et al.*, 1983), a prevalente contenuto di phillipsite, i cui

affioramenti si estendono per 13 Km² nei Campi Flegrei, e quello di *tufo Campano* (de' Gennaro *et al.*, 1984), la cui facies gialla, a prevalente contenuto di cabasite, si sviluppa per circa 500 Km² soprattutto nella Pianura Campana.

Nonostante la diversa origine e localizzazione, tali depositi sono caratterizzati dalla presenza di due soli termini zeolitici, la cabasite e la phillipsite, contemporaneamente presenti nella roccia madre. Sebbene non sia raro rinvenire tufi a sola matrice cabasitica o phillipsitica, è da sottolineare che la sostanziale uniformità di composizione mineralogica va ricondotta alla sostanziale identità di chimismo dei prodotti trachitici da cui hanno avuto origine i tufi (de' Gennaro *et al.*, 1990), e specialmente all'elevato contenuto di potassio ed al caratteristico rapporto Si/Al compreso tra 2.5 e 2.7.

La struttura della cabasite è caratterizzata da un sistema tridimensionale di canali delimitati da finestre di accesso, costituite da anelli a sei o ad otto tetraedri (Gottardi e Galli, 1985), con dimensioni del canale principale sono pari a 3.6x3.7 Å. In tale struttura si rilevano quattro differenti siti cationici, definiti come C1, C2, C3 e C4. Di questi, il primo si trova nella gabbia più piccola presente nella zeolite, il cui accesso è delimitato da un anello a sei tetraedri, mentre gli altri tre si trovano nella gabbia ellissoidale, più ampia, accessibile tramite una finestra delimitata da un anello ad otto tetraedri (Alberti *et al.*, 1982).

In Figura 2.3 è riportata la struttura della cabasite, descrivibile anche attraverso dei poliedri caratteristici detti *gabbie cabasitiche*.

La struttura cristallina della phillipsite è invece caratterizzata da simmetria monoclinica (Rinaldi *et al.*, 1974) ed è contraddistinta da

unità strutturali secondarie composte da anelli a quattro tetraedri, il cui assemblaggio produce la struttura *a nastro* tipica di questa zeolite. Anche in questo caso si viene a determinare un triplice sistema di canali, le cui dimensioni massime risultano essere $4.2 \times 4.4 \text{ \AA}$, anche se la struttura nel suo complesso è più compatta di quella della cabasite.

Nella struttura della phillipsite sono stati identificati due tipi di siti cationici (Rinaldi *et al.*, 1974), uno, in genere occupato dal potassio, è circondato da otto ossigeni dell'impalcatura e da quattro molecole d'acqua, l'altro, occupato in parte da calcio e sodio, in coordinazione ottaedrica *distorta* con due ossigeni e quattro molecole d'acqua.

In Figura 2.4 è rappresentata la struttura della phillipsite.

Tra le zeoliti naturali, la clinoptilolite é sicuramente la più diffusa. Essa presenta la stessa struttura della heulandite in cui le unità secondarie (4-4-1) sono unite in una sequenza di strati. Tali strati sono uniti in modo da creare delle finestre di accesso ai canali interni costituite dall'interconnessione di otto-dieci tetraedri che circoscrivono due canali paralleli all'asse cristallografico *c* ed un canale (8 \AA) parallelo all'asse cristallografico *a*. La distinzione tra clinoptilolite ed heulandite viene fatta sulla base del rapporto Si/Al che per la prima risulta essere sempre >4 , mentre per l'altra è sempre <4 (Boles, 1972). È stata però anche proposta una distinzione fatta sulla base del contenuto cationico (Mason, 1960; Gottardi, 1985; Sand, 1960; Galli, 1985), essendo la clinoptilolite più ricca di metalli alcalini, cioè $\text{Na} + \text{K} > \text{Ca} + \text{Mg}$, mentre l'heulandite é più ricca di metalli alcalino-terrosi, e cioè $\text{Ca} + \text{Sr} + \text{Ba} > \text{Na} + \text{K}$.

Nella figura 2.5 é rappresentata la struttura della clinoptilolite, in cui si sono individuati quattro distinti siti cationici. Di questi, due si

trovano nei canali principali (10 \AA), e quindi sono più facilmente accessibili, uno è collocato nei canali di 8 \AA , più piccoli, mentre l'ultimo sito si trova al centro di una struttura S8R ed è quindi quello che presenta maggiori difficoltà di accesso, con conseguenti difficoltà di scambio.

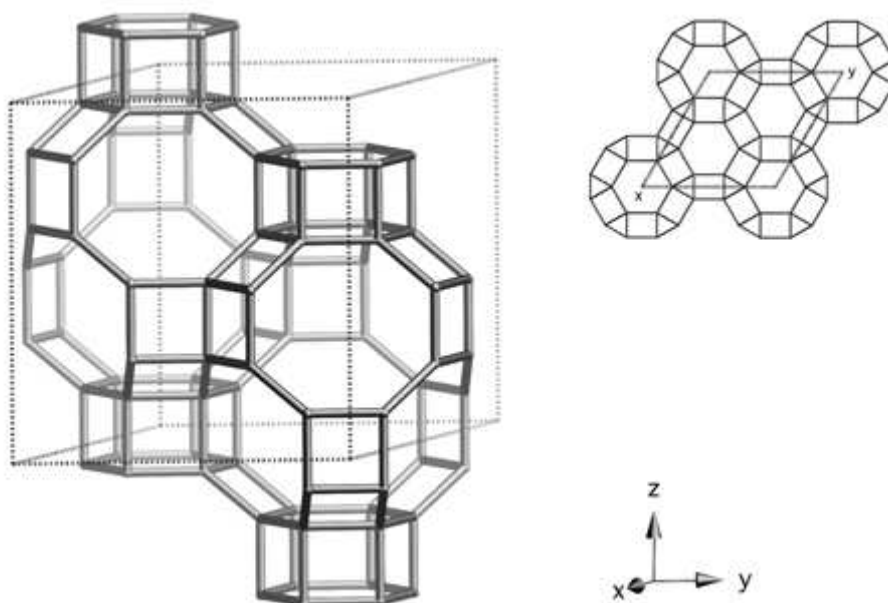


Figura 2.3 – *Struttura della cabasite.*

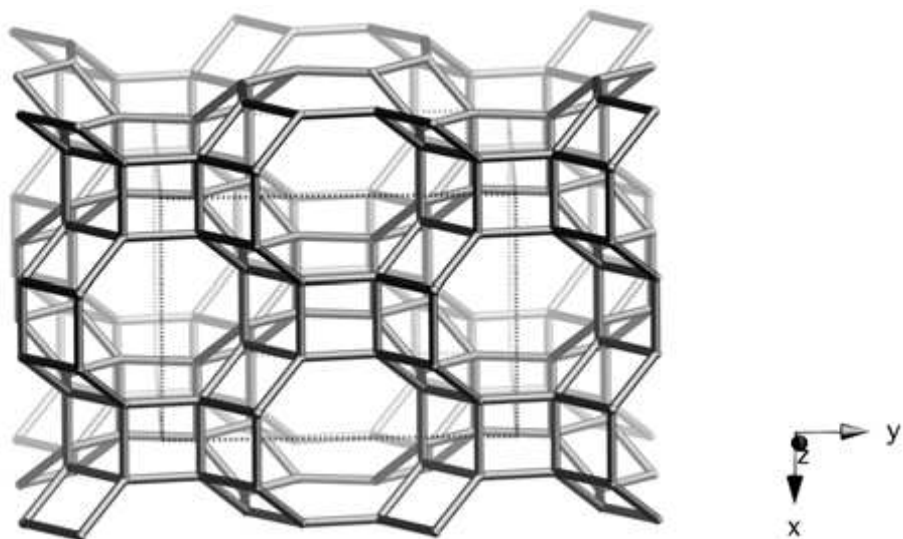


Figura 2.4 – *Struttura della phillipsite.*

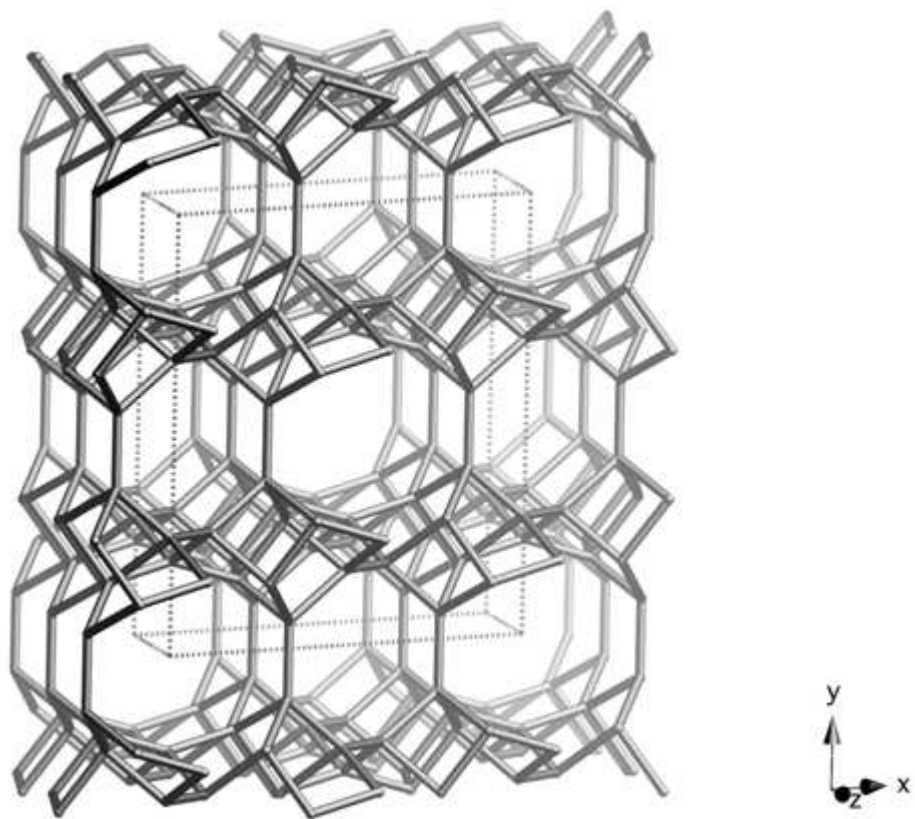


Figura 2.5 – *Struttura della clinoptilolite.*

2.6 Le zeoliti sintetiche

La struttura cristallina di una zeolite è costituita, come visto, da unità tetraedriche con i centri occupati da Si e/o Al ed ai cui vertici sono posizionati atomi di ossigeno che fanno da ponte tra le varie unità. La flessibilità di tali connessioni tra i tetraedri consente una molteplicità di strutture e si esprime, da un lato, nella grande varietà di tectosilicati naturali (tra i quali vi sono molte zeoliti), dall'altro nella possibilità di sintetizzarne in numero indefinitamente più grande, nella maggior parte con strutture non presenti in natura.

La sintesi delle zeoliti si basa sull'evoluzione idrotermale di un sistema costituito da un gel alluminosilicatico amorfo in ambiente alcalino. Lo straordinario sviluppo commerciale delle zeoliti sintetiche è stata conseguenza dell'ampio spettro di applicazioni, tra cui, ad esempio, la separazione dei componenti dell'aria, il miglioramento della qualità della benzina e la separazione di miscele di idrocarburi.

La prima zeolite di interesse commerciale ad essere sintetizzata è stata la *Linde Type A* (LTA), da parte della Linde Division della Union Carbide, la cui formula chimica è $\text{NaAlSiO}_4 \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$.

L'unità strutturale caratteristica di questa zeolite è la cosiddetta *gabbia sodalitica*, o gabbia β : tale unità è costituita da anelli a 4 o 6 lati interconnessi fra loro in modo da formare una struttura tridimensionale chiusa, avente forma di poliedro (Figura 2.6). Le unità sodalitiche sono a loro volta interconnesse tramite SBU cubiche (Figura 2.1), così da creare un reticolo caratterizzato da cavità e da canali.

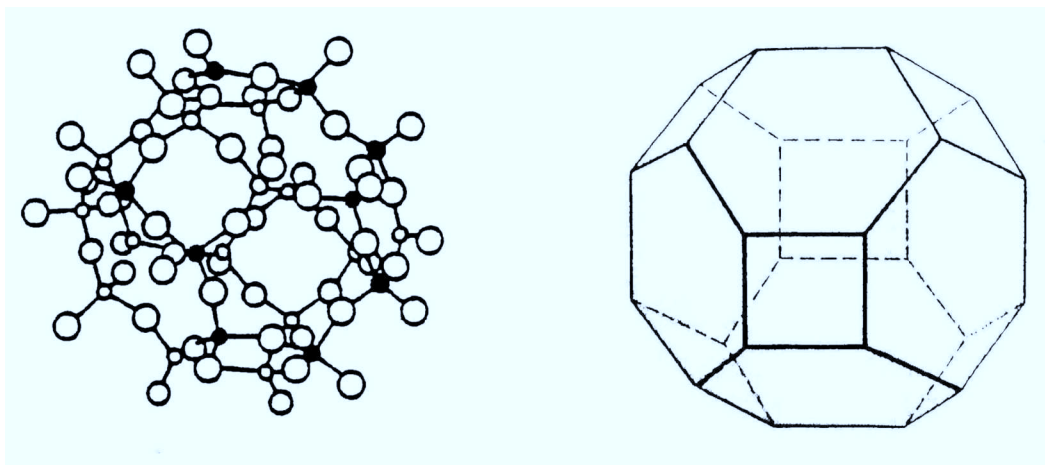


Figura 2.6 – Rappresentazioni dettagliata e schematica della gabbia sodalitica

L'interconnessione, nel modo detto, di otto gabbie sodalitiche determina la formazione di una cavità più larga, detta gabbia α (Figura 2.7), che ha un diametro di 11 Å ed è collegata a 14 cavità: a 6 gabbie α attraverso anelli ad 8 lati di dimensione utile 4.2 Å ed a 8 gabbie β (6.6 Å) mediante anelli a 6 lati di circa 2 Å di diametro (Figura 2.8).

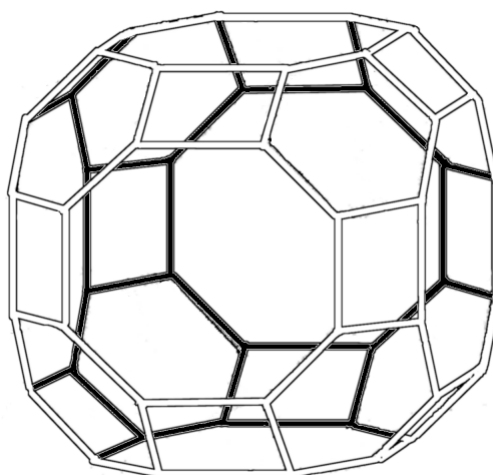


Figura 2.7 – Struttura della gabbia α

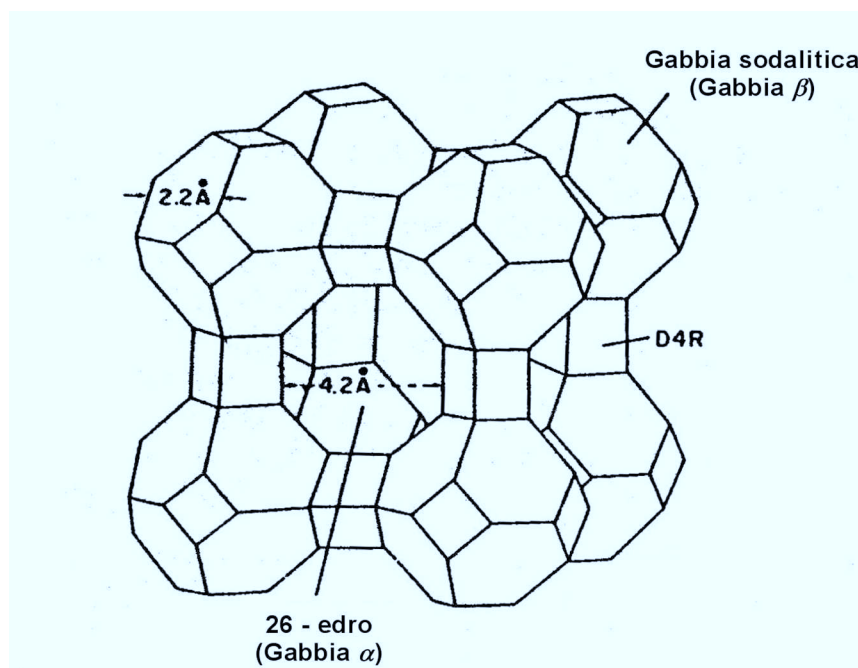


Figura 2.8 – *Struttura della zeolite 4A*

La cella unitaria della zeolite è costituita da 12 gabbie sodalitiche, nelle quali risiedono 12 cationi sodio, otto dei quali al centro delle aperture a sei lati che collegano le gabbie β alla gabbia α (siti di tipo I), tre al centro delle aperture a otto lati della gabbia α (siti di tipo II) ed uno al centro della gabbia α .

Successivamente alla LTA fu sintetizzata la *Linde X*, la cui struttura era analoga a quella della faujasite, e fu la prima zeolite ad essere usata commercialmente come catalizzatore. La sua formula chimica è $\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.46} \cdot 3.07\text{H}_2\text{O}$.

Nella Figura 2.9 è rappresentata una porzione di struttura della 13X, nella quale si rileva che le gabbie sodalitiche sono collegate tra

loro da prismi a base esagonale, e sistemate in maniera tale da creare una cavità centrale più grande di quella della 4A. Questa cavità consiste in un solido a 26 facce, ed è connessa ad altre cavità mediante canali le cui dimensioni sono di 7.2 \AA .

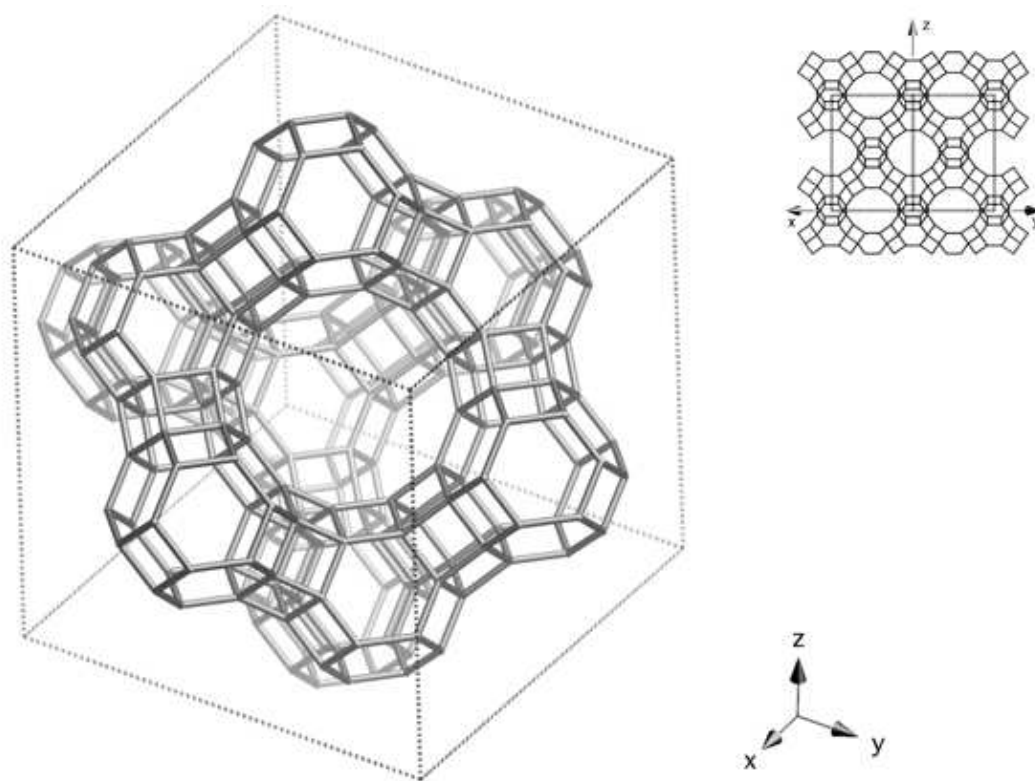


Figura 2.9 – *Struttura della zeolite 13X*

Riferimenti bibliografici

- Aiello R., Colella C., Di Lorenzo A. (1980) Impiego di zeoliti naturali per l'abbattimento di inquinanti in effluenti gassosi: *Inquinamento* **5**, 1980.
- Alberti A., Galli E., Vezzalini G., Passaglia E., Zanazzi P.F. (1982) *Zeolites* **2**, 303.
- Alberti A., Vezzalini G., Galli E., Quartieri, S. (1996) *European Journal of Mineralogy* **8**, 69.
- Barrer, R.M. (1982) *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, London.
- Boles Jr. (1972) *Am. Miner.* **57**; 1463.
- Breck D.W. (1974) *Zeolite molecular sieves*, Wiley, New York.
- Colella C. (1989) *Notiziario G.M.G.N.* **10** (21), 9.
- Colella C. (1996) *Mineralium Deposita* **31**, 554.
- Colella C., de'Gennaro M., Langella A., Pansini M., in *Proc 4th International Conference on Natural Zeolites* (1994).
- Colella C., Pansini M. in *Perspective in Molecular Sieve Science*, W.H. Flaska and T.E. Whyte Eds., ACS Symposium; (1988) 500.
- de' Gennaro M., Langella A. (1996) *Mineralium Deposita* **31**, 452.
- de' Gennaro M., Colella C., Franco E., Aiello R. (1983) *Industrial Minerals* **186**, 47.
- de' Gennaro M., Colella C., Aiello R., Franco E. (1984) *Industrial Minerals* **204**, 97.
- de' Gennaro M., Petrosino P., Conte M.T., Munno R., Colella C. (1990) *European Journal of Mineralogy* **2**, 779.
- Dyer J. *An introduction to zeolite molecular sieves*, J. Wiley and Son, Chichester (1988).
- Eisenman G. (1962) *Biophys. J.* **2**, 259.
- Galli E., Quartieri S., Vezzalini G., Alberti A., Franzini M., (1997a) *American Mineralogist* **82**, 423.
- Galli E., Vezzalini G., Quartieri S., Alberti A., Franzini M., (1997b) *Zeolites*.
- Gottardi G., Galli E., (1985) *Natural zeolites*, Springer- Verlag Berlin Heidelberg

New York Tokyo.

Langella A., Pansini M., Cappelletti P., de Gennaro B., de'Gennaro M., Colella C. (1999) *Microporous and Mesoporous Materials*, In Press.

Lévy A. (1825) *Annals of Philosophy*, New Series, London, **10**, 361.

Loewenstein W. (1954) *Amer. Mineral.* **39**, 92.

Mason B., Sand L.B. (1960) *Am. Miner.* **45** 341.

Meier W.M. (1968) *Molecular Sieves*, Soc. of Chem. Ind., London, **10**.

Meier W.M., Olson D.H. (1992) *Atlas of zeolite structure types*, Butterworth-Heinemann, London, 6.

Nastro A., Colella C. (1983) *Ing. Chim. Ital.*, **41**.

Nastro A., Aiello R., Colella C., Conte M., Fittipaldi F. (1983) *Alternative Energy Sources III, Vol. I, Solar Energy*, T. Nejat Veziroglu Ed., hemisphere Publishing Corp., Washington, 265.

O' Connor J.F., Townsend R.P. (1985) *Zeolites* **5**, 158.

Pansini M., Colella C. (1991) *Desalination*, **78**, 287.

Pansini M., Colella C. (1989) *Materials Engineering*, **1**, 623.

Rinaldi R., Pluth J., Smith J. (1974) *Acta Cryst.*, **B30**, 2426.

Sersale R. (1978) *Natural Zeolites. Occurrences, Properties and Use*, L. B. Sand, F. A. Mumpton Eds., Pergamon Press, Elmsford, 285.

Sersale R., Frigione G. (1985) *Zeolites, Synthesis, Structure, Technology and Application, Studies*, Surface Science and Catalysis N° 24, B. Drzàì, S. Hocévar e S. Pejovnik (eds.), Elsevier, Amsterdam, 523.

Sherman J.D. (1978). *AIChE Symposium Series* **74** (179), 98.

Sherry H.S. (1969). *Ion Exchange*, J.A. Marinsky (ed.), Marcel Dekker, N.Y., Vol. 2, 89.

Tchernev D.L. (1980) *Proc.5th Int. Conf. Zeolites*, L.V.C. Rees (ed.) Heyden, London, 788.

Van Reeuwijk L.P. (1974) Tesi di PhD: The thermal dehydration of natural zeolites, *Meded Landbouwhogeschool Wageningen*, 74-9, 1-88.

CAPITOLO III

Scopo e fasi della ricerca

3.1 Scopo della ricerca

Il contenuto dei precedenti capitoli evidenzia in maniera chiara l'incidenza delle zeoliti in quasi tutti i settori dell'odierna tecnologia. Applicazioni in campo industriale, energetico, delle costruzioni, ambientale, agricolo e quant'altro sono all'ordine del giorno. Le zeoliti hanno rispetto a materiali simili il requisito di possedere più proprietà, spesso utilizzabili contemporaneamente.

Uno dei settori della ricerca di maggior interesse attuale, almeno relativamente ai materiali più tradizionali, specialmente le zeoliti naturali, è lo studio delle loro proprietà di superficie, sia per sfruttare l'interazione con molecole organiche di grossa dimensione, incapaci di accedere agli amplissimi spazi interni dei materiali microporosi, sia per modificarne la superficie tramite l'interazione con molecole organiche aventi proprietà surfattanti, che aggiungano altre proprietà ai materiali zeolitici, quali quella di fungere da scambiatore anionico e di adsorbente di molecole organiche in uno stato, quello di zeolite idratata, che non esibisce normalmente tale proprietà.

La ricerca finora condotta è stata limitata alle zeoliti naturali, mediamente silicee o ad alto tenore di silice. Manca allo stato uno studio su termini zeolitici sintetici a basso tenore di silice, che hanno,

almeno sulla carta, alcuni vantaggi, quali quelli di essere praticamente puri e di esibire più elevate capacità di scambio.

Per ciò che concerne l'attività superficiale di zeoliti naturali, anche se numerosi sono gli studi inerenti alla caratterizzazione e alle possibili applicazioni in specifici settori di interesse ambientale nel campo della rimozione di specie ioniche e di molecole organiche, poco si è fatto riguardo allo studio delle proprietà di scambio anionico, sia dal punto di vista termodinamico che cinetico, per comprendere meglio i meccanismi di reazione e cercare di porre in relazione l'entità del processo di scambio con la formazione più o meno completa del bilayer.

Sulla base di queste premesse, lo scopo della presente ricerca è stato quello di eseguire una caratterizzazione delle proprietà di superficie di materiali zeolitici, verificandone l'applicabilità in settori quali la purificazione delle acque di varia provenienza da cationi ed anioni nocivi e la rimozione dalle acque di sostanze organiche naturali indesiderate e da pesticidi.

All'uopo la ricerca è stata suddivisa in due fasi, in parte tra loro interconnesse:

- a. Per ciò che concerne la clinoptilolite, nella prima fase, la ricerca è stata diretta a comprendere meglio, una volta modificata superficialmente con un macrocatione a lunga catena, essenzialmente esadeciltrimetilammonio bromuro o cloruro (HDTMA-Br/Cl), il suo comportamento allo scambio anionico nei confronti di alcuni anioni comunemente presenti nelle acque. L'obiettivo di questa prima fase è stato quello di trattare i dati di scambio all'equilibrio per ricavarne i parametri termodinamici e

verificare se, come accade per lo scambio cationico, esiste una sequenza di selettività anche per lo scambio anionico.

- b. Nella seconda fase, si è inteso studiare le proprietà di scambio superficiale di termini zeolitici sintetici commerciali come la zeolite 4A (LTA) e 13X (FAU), al fine di determinarne la capacità di scambio superficiale (ECEC), relazionandola con suoi parametri caratteristici, quali rapporto Si/Al, densità di carica, dimensione delle finestre di accesso ai canali interni, ecc. Tutto ciò nella convinzione che le proprietà di queste zeoliti tanto diverse da quelle naturali non consentano di determinare i parametri superficiali con le metodiche già note in letteratura e che dunque sia necessario estendere la sperimentazione anche all'impiego di reagenti normalmente non impiegati, ovvero sali di ammonio quaternari diversi dal esadeciltrimetilammonio bromuro o cloruro (HDTMA-Br/Cl).

3.2 Fasi della ricerca

Da quanto detto nel paragrafo precedente, la presente ricerca è stata suddivisa in tre distinte fasi.

1. Nella prima si è provveduto alla caratterizzazione chimico-mineralogica dei campioni zeolitici naturali e sintetici scelti per la presente sperimentazione. Allo scopo sono state eseguite analisi chimiche per verificare il tenore delle specie cationiche presenti, il tenore d'acqua ed il rapporto Si/Al. Successivamente è stata seguita l'analisi diffrattometrica con i raggi X, nonché

l'analisi mineralogica, sempre impiegando la diffrattometria con i raggi X, onde determinare le fasi mineralogiche presenti nei campioni, il numero e tipo di fasi scambiatrici e le eventuali impurezze presenti.

Al termine della prima fase si è provveduto alla preparazione di congrui quantitativi di SMZ aventi come termine zeolitico la clinoptilolite, e come surfattante HDTMA sia bromuro che cloruro da utilizzare nella fase 2.

2. Nella seconda fase si è proceduto alla caratterizzazione dell'SMZ a clinoptilolite come scambiatore anionico nei confronti di alcuni anioni comunemente presenti nelle acque. All'uopo, dopo aver determinato la capacità di scambio anionico sia del SMZ-Br che del SMZ-Cl, è stata programmata una serie di prove termodinamiche di equilibrio, mettendo in contatto campioni di SMZ con soluzioni contenenti anioni come Br^- , Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- , a diverse concentrazioni, in continua agitazione e per il tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio. I risultati ottenuti, riportati in grafici detti "isoterme di scambio", sono stati sottoposti ad una procedura di calcolo allo scopo di determinarne i parametri caratteristici, quali la costante di equilibrio (K_a) e la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG°) e derivarne possibili sequenze di selettività anionica.
3. Nell'ultima fase della ricerca si è inteso studiare le proprietà di scambio superficiale di termini zeolitici sintetici (4A e 13X), attraverso l'implementazione di prove cinetiche di scambio superficiale che hanno visto coinvolte le due zeoliti nella loro forma sodica, ed una serie di grosse molecole di ammonio

tetrasostituite quali TMAOH, TEAOH, TPAOH; TBAOH, TBABr e HDTMABr. Le prove sono state eseguite per tempi superiori a quelli sufficienti per raggiungere le condizioni di equilibrio nel caso di impiego di SMZ con zeoliti naturali, in continua agitazione e impiegando soluzioni aventi due distinte concentrazioni. La scelta di concentrazioni differenti, così come di cationi organici diversi, è stata dettata dalla necessità di determinare un protocollo univoco per la valutazione dell'ECEC di termini sintetici così diversi da quelli naturali.

Gli obiettivi generali dello studio sono quindi stati:

- comprendere meglio il fenomeno dell'interazione superficiale dei materiali zeolitici con molecole organiche a lunga catena, andando a individuare una metodica per la determinazione della capacità di scambio superficiale, che abbia valore generale e prescindente dalle specifiche caratteristiche superficiali del termine zeolitico impiegato;
- verificare la disponibilità allo scambio cationico dei siti extrareticolari, presenti all'interno dei canali zeolitici, e non interessati dalla formazione del bilayer superficiale, nonché confermare le sequenze di selettività cationiche caratteristiche dei singoli termini zeolitici nei confronti dei cationi di metalli pesanti che possono rinvenirsi nelle acque di varia origine.
- verificare la possibilità di un impiego “selettivo” degli SMZ anche dal punto di vista dello scambio anionico, stabilendo se per una simile applicazione ci sia un'influenza diretta del tipo di

anione presente in superficie e della sua interazione con i gruppi azotati (caricati positivamente) terminali della micella.

CAPITOLO IV

Materiali e metodi oggetto della sperimentazione

4.1 Materiali utilizzati e loro caratterizzazione

Per le varie fasi della presente sperimentazione sono stati reperiti, caratterizzati ed utilizzati campioni di un tufo clinoptilolitico proveniente dalla cava di St. Cloud nella località di Winston, New Mexico, nonché di zeoliti sintetiche 4A e 13X, commercializzate dalla Carlo Erba, nelle loro forme originarie sodiche.

Tali materiali sono stati inizialmente sottoposti ad un'accurata caratterizzazione chimico-mineralogica, attraverso l'impiego di molteplici tecniche d'indagine.

La composizione chimica è stata ottenuta mediante digestione dei campioni di zeolite con mineralizzatore al microonde modello Microwave 3000 della Perkin Elmer. La metodica prevede la digestione di 0.1 g di campione con 1 ml di HCl, 1 ml di HNO₃ e 4 ml di HF e successiva complessazione con circa 24 ml di H₃BO₃ onde prevenire la precipitazione dei fluoruri. Dopo la digestione nel mineralizzatore a microonde, il campione è stato portato a volume fino a 50 ml con acqua ultrapura tipo ASTM Type I e la concentrazione dei cationi presenti nella soluzione ottenuta è stata letta attraverso spettrofotometria in emissione al plasma, impiegando

uno spettrofotometro modello Optima 2100 DV della ICP-OES Perkin Elmer.

Nelle Tabelle 4.1 e 4.2 sono riportati, rispettivamente, i risultati dell'analisi chimica dei campioni di tufo clinoptilolitico e delle zeoliti sintetiche, 4A e 13X.

La perdita d'acqua è stata, invece, misurata attraverso analisi termogravimetrica con apparecchiatura Netzsch STA 409.

Tabella 4.1 – *Analisi chimica del tufo clinoptilolitico.*

<i>Ossido</i>	<i>%</i>
SiO ₂	67.57
Al ₂ O ₃	10.24
Na ₂ O	0.5
K ₂ O	2.6
MgO	1.6
CaO	2.8
Fe ₂ O ₃	1.5
TiO ₂	0.23
MnO	0.08
P ₂ O ₅	0.04
H ₂ O	12.80
Si/Al*	4.92

** Ha valore puramente indicativo perché non si tratta di una zeolite pura*

I materiali sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica con raggi X (XRPD), utilizzando un'apparecchiatura Philips PW 1730/3710 automated diffractometer, su campioni micronizzati mediante l'impiego di un micronizzatore McCrone. I diffrattogrammi ottenuti sono riportati nella Figura 4.1, per quel che concerne il

campione clinoptilolitico, e nelle Figure 4.2 e 4.3, relativamente ai campioni di 4A e 13X, rispettivamente (radiazione $\text{CuK}\alpha$).

Tabella 4.2 – *Analisi chimica delle zeoliti 4A e 13X.*

<i>Ossido</i>	<i>Zeolite 4A, %</i>	<i>Zeolite 13X, %</i>
SiO_2	34.31	37.03
Al_2O_3	28.95	24.71
Na_2O	17.70	14.50
H_2O	19.46	23.77
Si/Al	1.00	1.27

In considerazione del fatto che il tufo clinoptilolitico è una roccia, si è proceduto anche ad una analisi mineralogica, a cui si riferisce la Tabella 4.3. Si è impiegata la tecnica detta “Reference Intensity Ratio” (RIR), che si basa sul confronto dell’intensità dei picchi del composto in esame con quelli di una sostanza di riferimento (standard interno. In genere $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in miscela al 50%.

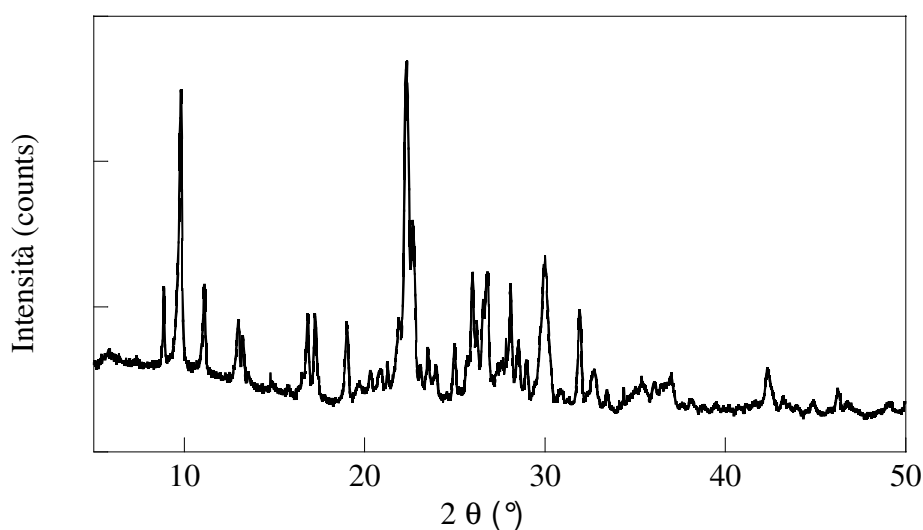


Figura 4.1 – *Diffrattogramma della clinoptilolite di St.Cloud.*

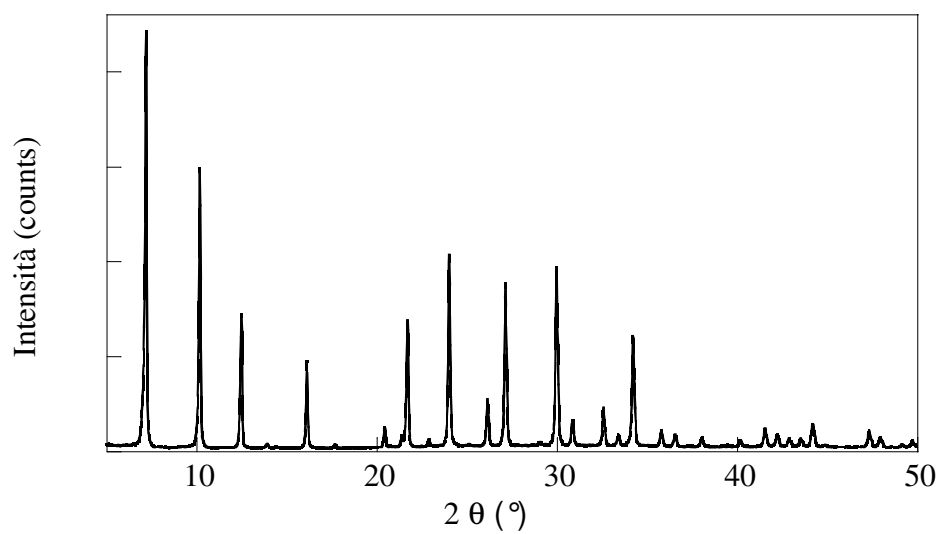


Figura 4.2 – *Diffrattogramma della zeolite 4A.*

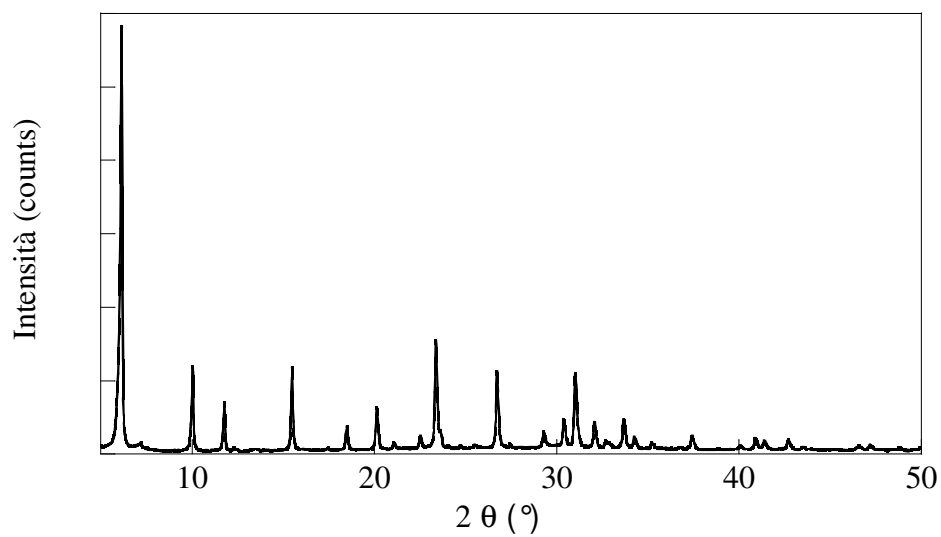


Figura 4.3 – *Diffrattogramma della zeolite 13X.*

Più in particolare, in accordo con Chung la percentuale in peso del componente X in una miscela è data da: $X_i = X_c I_i / K_i I_c$, dove X_c è la percentuale dello standard interno, K_i è la RIR del riflesso considerato, I_i è l'area integrata dello stesso riflesso e I_c è l'area integrata dell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Chipera e Bish (1995) hanno applicato il metodo a miscele naturali contenenti feldspato e zeoliti, migliorando la metodologia, includendo la minimizzazione degli effetti dovuti alla variabilità di composizione chimica ed alla orientazione preferenziale dei feldspati. Ulteriori correzioni sono state introdotte per minimizzare l'effetto di sovrapposizione dei picchi.

Al fine di verificare l'accuratezza della suddetta metodologia alcune analisi sono state ripetute utilizzando il metodo Rietveld (GSAS, 2000). Questa tecnica esegue una minimizzazione, utilizzando i minimi quadrati, tra spettri di polveri sperimentali e calcolati. Per la sua applicazione si utilizzano tutti i riflessi compresi nel pattern, invece di quelli più intensi, minimizzando in questo modo gli errori nel calcolo del peso della singola frazione e gli effetti dell'orientamento preferenziale, dell'estinzione primaria e della non linearità del sistema di rilevazione.

Dall'esame della Tab. 4.3, si evince che la clinoptilolite non è l'unico scambiatore presente nel tufo di St. Cloud, essendo presente in esso anche la smentite, un'argilla che, nonostante sia in ammontare modesto, potrebbe influenzare sia il processo di formazione micellare sia il successivo di scambio anionico.

Tabella 4.3 – *Analisi mineralogica del tufo clinoptilolitico*

<i>Minerale</i>	<i>%</i>
Clinoptilolite	66.3
Feldspato	19.0
Quarzo	4.8
Biotite	1.8
Opale	3.8
Smectite	4.3

Infine, le molecole di ammonio quaternario impiegate per la presente sperimentazione sono i reagenti in polvere o soluzioni commerciali di seguito riportati:

- esadeciltrimetilammonibromuro (HDTMA-Br) polvere (99%, Aldrich);
- esadeciltrimetilammoniocloruro (HDTMA-Cl) soluzione (25% wt, Aldrich);
- tetrabutilammonibromuro (TBA-Br) polvere (99%, Aldrich);
- tetrametilammoniodrossido (TMA-OH) soluzione (25% wt, Fluka),
- tetraetilammoniodrossido (TEA-OH) soluzione (40% wt, Fluka),
- tetrapropilammoniodrossido (TPA-OH) soluzione (20% wt, Fluka);
- tetrabutilammoniodrossido (TBA-OH) soluzione (40% wt, Fluka),.

4.2 Determinazione della capacità di scambio

Per la valutazione della capacità di scambio cationico CEC (Cation Exchange Capacity), definita nel paragrafo 2.3, è stato

adottato il Metodo dello scambio incrociato o *Cross Exchange Method* (CEM) (Colella *et al.*, 1982-1983), che prevede l'eluizione su crogioli filtranti, sotto costante agitazione, di due campioni pesati di 0.5 g di zeolite, preventivamente mantenuti in ambiente ad umidità costante, con aliquote di soluzioni 1 M di volume noto, in genere un litro per volta, di NaCl e di KCl, rispettivamente.

L'eluizione viene portata avanti fino a quando nell'eluato raccolto del campione trattato con NaCl non sono più presenti ioni K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , o almeno le loro concentrazioni hanno raggiunto livelli ritenuti trascurabili (inferiori a 0.1 mg/l). La stessa procedura viene eseguita per il campione eluito con KCl, per il quale i cationi presenti nel percolato sono Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Dall'analisi delle soluzioni percolate si può risalire ai milliequivalenti di cationi scambiati per grammo di zeolite, che indicheremo con K_1 , Ca_1 e Mg_1 nel primo caso e Na_2 , Ca_2 e Mg_2 nel secondo. La capacità di scambio sarà data da:

$$CEC = Na_2 + K_1 + Ca_1 + Mg_1 = Na_2 + K_1 + Ca_2 + Mg_2$$

Per una più corretta valutazione della CEC si può contro-scambiare il campione di zeolite in forma sodica, ottenuto dalla prima eluizione, con KCl, raccogliendo Na^+ , ed il campione in forma potassica, ottenuto dalla seconda eluizione, con NaCl, raccogliendo K^+ quando la concentrazione del catione eluito, rispettivamente K^+ e Na^+ , raggiunge un valore trascurabile. La CEC si calcola in analogia con quanto detto più su.

4.3 Determinazione della capacità di scambio superficiale del tufo clinoptilolitico

La determinazione della capacità di scambio superficiale ECEC (External Cation Exchange Capacity) è stata eseguita attraverso prove di scambio in cui sono stati posti in contatto campioni di tufo zeolitico, esclusivamente il campione naturale, tal quale con soluzioni contenenti esadeciltrimetilammonio bromuro o cloruro a differenti concentrazioni (10 e 20 mM). L'adozione di due concentrazioni e due cicli si è resa necessaria in quanto la procedura reperita in letteratura per la preparazione del SMZ (unico contatto con soluzione di HDTMA 10 mM e tempo di contatto di 24 h, stimato sufficiente per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio del processo di scambio) si è dimostrata inadatta con il campione impiegato per il presente progetto di ricerca, avendo questo dimostrato di possedere una capacità di scambio superficiale maggiore rispetto ai campioni di clinoptilolite di St. Cloud impiegati in precedenti ricerche sperimentali (Bowman, 2003; de Gennaro *et al.*, 2008).

Si è quindi deciso di incrementare la concentrazione del surfattante senza prolungare i tempi di contatto per non accentuare il fenomeno della riduzione delle dimensioni dei grani zeolitici dovuto alla continua agitazione a cui gli stessi sono sottoposti durante la prova sperimentale.

Come controprova dei dati ottenuti attraverso scambio con HDTMA, sono state eseguite anche prove impiegando il terbutilammoniobromuro (TBA-Br) in concentrazioni variabili da 1 a 20 mN e per un tempo di 24 h. I valori di ECEC ottenuti con le due procedure sono del tutto confrontabili.

In maggiore dettaglio, la determinazione della capacità di scambio superficiale è stata realizzata allestendo sia prove statiche (in batch) che dinamiche in colonna. Le prime sono state eseguite mettendo in contatto campioni del peso di circa 2.5 g di tufo clinoptilolitico con 30 ml di soluzione di surfattante, in continua agitazione a $T=25^{\circ}\text{C}$ per 24 h, mentre le seconde hanno previsto l'eluizione, in due cicli di 24 h, di una colonna di letto zeolitico (circa 460 g) con soluzioni di HDTMA-Br e/o Cl di diversa concentrazione, come detto in precedenza. Con questa procedura si è anche preparato un discreto quantitativo di SMZ- Cl e/o Br da impiegare per le successive prove di scambio anionico.

In entrambi i casi, dopo il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio, si è provveduto a separare il solido dalla fase liquida, a lavarlo con acqua ultrapura tipo ASTM Type I per rimuovere il surfattante in eccesso e seccarlo all'aria per circa cinque giorni, mentre il liquido è stato analizzato onde determinare le concentrazioni di HDTMA^+ , di Br^- e di Cl^- attraverso l'impiego di un HPLC della Waters modello 481C e dotato di auto-campionatore Waters modello 717 plus, in modo da poter valutare l'ECEC del campione zeolitico e, contemporaneamente, verificare l'eventuale formazione del bilayer, basandosi sulla differenza di acquisizione di surfattante ed anione (Br^- e Cl^-) da parte del solido.

Al fine di calcolare la capacità di scambio anionico AEC (Anionic Exchange Capacity) delle fasi ottenute (SMZ-Br e SMZ-Cl), sono stati messi in contatto per 3 giorni in continua agitazione e a $T=25^{\circ}\text{C}$ (attraverso l'impiego di una shaker modello INNOVA 4335 della New Brunswick Scientific) campioni del peso di 2.5 g di SMZ-Cl e/o Br con

soluzioni contenenti Br^- e/o NO_3^- in concentrazione pari a 100 mM, cambiando e recuperando ogni 24 h le soluzioni di scambio. Dall'analisi di dette soluzioni, mediante HPLC, si è risaliti alle effettive AEC dei due campioni di SMZ-Cl ed SMZ-Br, verificando nel contempo l'eventuale rilascio di HDTMA per controllare la stabilità del bilayer.

4.4 Determinazione delle isoterme di scambio anionico

Comprendere i fenomeni che intervengono durante un processo di scambio tra due ioni, uno presente nell'impalcatura zeolitica e l'altro nella soluzione con la quale questo viene posto in contatto, comporta la necessità di procedere allo studio della termodinamica della reazione di equilibrio. La valutazione delle condizioni di equilibrio è realizzata attraverso opportune prove sperimentali, i cui valori finali, sia nella fase solida che in quella liquida, vengono riportati su curve dette "isoterme di scambio". Queste in definitiva sono una rappresentazione di come nelle condizioni sperimentali di concentrazione, ma a temperatura costante, gli ioni in competizione si distribuiscono nel sistema solido-liquido all'equilibrio.

Dalla forma delle "isoterme di scambio" è possibile, in prima approssimazione, valutare la maggiore o minore selettività che il termine zeolitico dimostra per i due ioni. Da dette curve è, inoltre, possibile ricavare, attraverso un opportuno programma di calcolo al computer, i parametri termodinamici caratteristici della reazione di scambio, come la costante di equilibrio (K_a) e la variazione di energia

libera di Gibbs (ΔG°), che danno una stima quantitativa della selettività del campione zeolitico nei confronti dei vari ioni, consentendo di ottenere la specifica sequenza di selettività.

Nei paragrafi che seguono sono riportate le procedure impiegate per la determinazione delle isoterme di scambio per il campione naturale e le due zeoliti sintetiche.

4.4.1 Isoterme di scambio anionico del tufo clinoptilolitico

Per lo studio delle proprietà di scambio anionico dei due campioni di SMZ preparati sono state allestite delle prove di equilibrio, che hanno riguardato coppie di seguenti anioni: Cl^- , Br^- , NO_3^- e ClO_4^- .

All'uopo sono state realizzate una serie di prove termodinamiche di equilibrio mettendo in contatto, a $T=25^\circ\text{C}$ ed in continua agitazione, campioni di 2.5 g di SMZ-X ($X = \text{Cl}$ o Br) con soluzioni contenenti coppie anioniche ($\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$; $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{ClO}_4^-$; $\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$; $\text{Br}^- \leftrightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{Br}^- \leftrightarrow \text{ClO}_4^-$) a frazioni molari variabili, ma a molarità totale costante pari a 100 mM. Dopo 24 h, tempo stimato sufficiente per l'ottenimento dell'equilibrio, i campioni sono stati centrifugati per separare il solido dal liquido, ed il liquido è stato analizzato mediante cromatografia ionica.

Riportando le frazioni equivalenti all'equilibrio degli anioni in fase solida, in funzione di quelle in fase liquida sono state ottenute le isoterme di scambio.

4.4.2 Isoterme di scambio anionico delle zeoliti sintetiche 4A e 13X

Data la quasi assoluta mancanza di informazioni reperibili in letteratura sul comportamento superficiale di questi termini zeolitici, ma, soprattutto, dato il differente numero e disposizione dei siti cationici superficiali rispetto alle zeoliti naturali, il primo passo nello studio delle proprietà di scambio superficiale delle zeoliti 4A e 13X è stato quello di individuare il composto organico più idoneo per la determinazione della ECEC di questi materiali.

A tal proposito si è ritenuto che l'esadeciltrimetilammionio (HDTMA⁺) e/o il ter-butilammionio (TBA⁺), normalmente impiegati nelle procedure rinvenute in letteratura, potessero, a causa delle loro dimensioni e della loro geometria, essere motivo di ostruzione dei siti cationici superficiali, riducendo o falsando il reale valore della ECEC. Inoltre, si è scelto di impiegare come anione che bilancia la carica positiva del catione di ammonio tetra sostituito, l'idrossido (OH). Questo perché è stato verificato che zeoliti a basso rapporto Si/Al e completamente sodiche, come la 4A e la 13X, a contatto con soluzioni acquose ne aumentano il pH a seguito di un fenomeno di "idrolisi" interpretabile come scambio degli ioni sodio terminali della zeolite con gli ioni H⁺ presenti in soluzione. Se però si tampona la soluzione, aumentandone il pH di partenza, questo effetto è ridotto o addirittura eliminato. Per questi motivi la scelta dei composti con cui valutare l'ECEC è caduta su altri composti organici, quali il tetrametilammioniidrossido (TMA-OH), il tetraetilammioniidrossido (TEA-OH), il tetrapropilammioniidrossido (TPA-OH) ed il tetrabutilammioniidrossido (TBA-OH). L'impiego di cationi organici

di diversa dimensione ha avuto lo scopo di modulare lo scambio valutando le dimensioni minime dello stesso che impedissero lo scambio “interno”.

Le prove sperimentali sono state eseguite mettendo in contatto 0.2 g di zeolite 4A o 13X con 50 ml di soluzione contenente HDTMA - Br, TBA - Br ed i suddetti composti organici a concentrazione variabile (1, 3, 5, 10, 20 mM), a $T=25^{\circ}\text{C}$, sotto continua agitazione, controllando il pH e per un tempo pari a 24 h. Per assicurarsi che il protocollo sperimentale che si andava a mettere a punto fosse “univoco”, ovvero valido per qualunque tipo di zeolite, naturale o sintetica, ed indipendentemente dal suo rapporto Si/Al, le prove approntate sono state estese al termine clinoptilolitico di St. Cloud, assumendo questi risultati come riferimento.

Al termine dello scambio, la fase solida è stata separata dalla liquida attraverso centrifugazione, e la concentrazione di HDTMA^{+} in soluzione è stata analizzata mediante HPLC, mentre il tenore di sodio è stato determinato mediante spettrofotometria in emissione al plasma.

4.5 Determinazione delle cinetiche di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X

I primi risultati ottenuti dalle isoterme di equilibrio dei campioni sintetici con i diversi composti organici hanno rivelato tempi per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio superiori alle 24 h. Per tale motivo sono state realizzate appropriate prove cinetiche con l’obiettivo di determinare i tempi necessari al raggiungimento

dell'equilibrio e nel contempo scegliere le concentrazioni più opportune per un tal tipo di sperimentazione.

Le curve cinetiche sperimentali sono state ricavate mettendo in contatto una serie di campioni di zeolite 4A o 13X del peso di 0.2 g ciascuno con 50 ml di soluzione contenente i sopra citati composti organici in concentrazione pari a 10 o 20 mM, sotto continua agitazione e a $T=25^{\circ}\text{C}$. A tempi prefissati i singoli campioni sono stati prelevati, centrifugati e separati dalla fase liquida, la quale è stata analizzata mediante spettrofotometria al plasma per determinare l'ammontare di sodio rilasciato, riportando, poi, in grafico le concentrazioni ottenute in funzione del tempo.

Le curve così ricavate, che riportano il variare della concentrazione di ciascun catione di ammonio tetra-sostituito per tipo di zeolite in funzione del tempo, descrivono l'evoluzione cinetica del sistema analizzato e permettono di ricavare anche un valore di concentrazione di equilibrio, che corrisponde al valore della massima acquisizione superficiale del catione impiegato, che corrisponde all'ECEC di ciascun termine zeolitico. Anche le prove cinetiche sono state sottoposte a modellazione, attraverso opportuni protocolli informatici, onde ricavare i parametri caratteristici di ciascuno scambio, ovvero costante cinetica e massima concentrazione di catione acquisibile superficialmente dallo scambiatore.

Riferimenti bibliografici

Bowman R. (2003) *Micropor. Mesopor. Mat.* **61** 43

Chipera S.J., Bish D.L. (1995) *Powder Diffraction*. **10** (1) 47.

Colella C., de Gennaro M., Franco E., Aiello R. (1982-83) *Rend. Soc. ital. Min. Petr.* **38** 1423.

de Gennaro B., Catalanotti L., Warchol J., Bowman R.S., Colella C. (2008) in *Program and Abstracts 4th Int. Workshop “Oxide Based Materials: Novelty and Perspectives”*. 4th Int. Workshop Como Luglio 2008 (pp. 95-96). Como: Centro Cultura A. Volta (Italy).

Larson A.C., Von Dreele R.B. (2000) General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory, report LAUR 86-748.

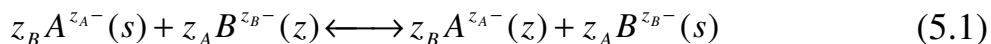
CAPITOLO V

Calcolo dei parametri termodinamici e cinetici delle reazioni di scambio ionico

5.1 Parametri termodinamici delle reazioni di scambio anionico del tufo clinoptilolitico

I dati di equilibrio ottenuti dalle prove sperimentali possono essere elaborati, allo scopo di ricavare i parametri caratteristici delle reazioni di equilibrio, ovvero la costante di equilibrio K_a e la variazione di energia libera ΔG° .

Limitando l'attenzione a sistemi binari, nei quali cioè solo due ioni prendono parte al processo di scambio, è possibile schematizzare la reazione (eterogenea) che avviene tra una soluzione contenente un ione *entrante* A^{z_A-} , avente valenza z_A , e una zeolite contenente, nei siti extrareticolari, un ione *uscente* B^{z_B-} , avente valenza z_B , nel modo seguente



dove i pedici s e z denotano, rispettivamente, la fase soluzione e la fase zeolite.

Applicando la legge di azione di massa alla (5.1) otteniamo:

$$K_a = \frac{a_{A(z)}^{z_B} a_{B(s)}^{z_A}}{a_{A(z)}^{z_A} a_{A(s)}^{z_B}} \quad (5.2)$$

con K_a , costante d'equilibrio della reazione, ed “a”, attività dei ioni in fase solida e liquida.

Esprimendo le attività di ciascun componente come prodotto della relativa frazione equivalente E moltiplicata per il coefficiente di attività, se il componente è in fase solida, o come prodotto della molalità m per il coefficiente di attività molale ionico γ , se è in fase liquida, la (5.2) può essere scritta come:

$$K_a = \frac{E_{A(z)}^{z_B} f_{A(z)}^{z_B} m_{B(s)}^{z_A} \gamma_{B(s)}^{z_A}}{E_{B(z)}^{z_A} f_{B(z)}^{z_A} m_{A(s)}^{z_B} \gamma_{A(s)}^{z_B}}. \quad (5.3)$$

Definendo infine un *coefficiente di selettività corretta di Vanselow* K_c come:

$$K_c = \frac{E_{A(z)}^{z_B} m_{B(s)}^{z_A} \gamma_{B(s)}^{z_A}}{E_{B(z)}^{z_A} m_{A(s)}^{z_B} \gamma_{A(s)}^{z_B}} \quad (5.4)$$

otteniamo:

$$K_a = K_c \frac{f_{A(z)}^{z_B}}{f_{B(z)}^{z_A}}. \quad (5.5)$$

Per calcolare i parametri termodinamici è possibile utilizzare il metodo proposto da Gaines e Thomas nel 1953.

Sulla base di detto metodo, prendendo in esame sempre la (5.1), possiamo definire lo stato standard per la zeolite come zeolite monoionica in equilibrio con soluzioni infinitamente diluite dello stesso ione, cioè in pratica zeolite in equilibrio con acqua pura, lo stato standard per l'acqua sarà quello in cui la sua attività è uguale nella zeolite, in fase liquida ed in fase vapore ed infine quello degli elettroliti in soluzione sarà una soluzione 1 molale, in cui il soluto ha un coefficiente di attività medio pari a 1 alla pressione atmosferica e ad ogni temperatura.

I potenziali chimici μ degli ioni si calcolano nel seguente modo:

$$\mu_{A(z)} = \mu_{A(z)}^{\circ} + RT \ln f_{A(z)} E_{A(z)} \quad (5.6)$$

$$\mu_{B(z)} = \mu_{B(z)}^{\circ} + RT \ln f_{B(z)} E_{B(z)} \quad (5.7)$$

$$\mu_{A(s)} = \mu_{A(s)}^{\circ} + RT \ln f_{A(s)} E_{A(s)} \quad (5.8)$$

$$\mu_{B(s)} = \mu_{B(s)}^{\circ} + RT \ln f_{B(s)} E_{B(s)} \quad (5.9)$$

dove i pedici (s) e (z) indicano lo stato in soluzione o zeolitico.

Applicando alla zeolite l'equazione di Gibbs-Duhem si ottiene:

$$n_{A(z)} RT d \ln E_{A(z)} f_{A(z)} + n_{B(z)} RT d \ln E_{B(z)} f_{B(z)} + n_W RT d \ln a_W = 0 \quad (5.10)$$

con n = numero di moli e W = acqua.

Elaborando ulteriormente quest'equazione si giunge alla seguente forma:

$$z_B E_{A(z)} d \ln E_{A(z)} f_{A(z)} + z_A E_{B(z)} d \ln E_{B(z)} f_{B(z)} + n_W z_A z_B d \ln a_W = 0 \quad (5.11)$$

e quindi, sviluppando i logaritmi ed i relativi termini differenziali:

$$z_B dE_{A(z)} + z_A dE_{B(z)} + E_{A(z)} d \ln f_{A(z)}^{z_B} + E_{B(z)} d \ln f_{B(z)}^{z_A} + n_W z_A z_B d \ln a_W = 0. \quad (5.12)$$

Facendo il logaritmo a entrambi i membri dell'equazione (5.5) si ottiene l'equazione:

$$\ln K_a = \ln K_c + \ln f_{A(z)}^{z_B} - \ln f_{B(z)}^{z_A} \quad (5.13)$$

che in forma differenziale diventa:

$$d \ln K_c + d \ln f_{A(z)}^{z_B} - d \ln f_{B(z)}^{z_A} = 0. \quad (5.14)$$

Mettendo in evidenza nella (5.14) alternativamente il differenziale del coefficiente di attività del ione A e quello del ione B, sostituendo nella (5.12) otteniamo rispettivamente:

$$d \ln f_{A(z)}^{z_B} = (z_B - z_A) dE_{B(z)} - E_{B(z)} d \ln K_c - n_W z_A z_B d \ln a_W \quad (5.15)$$

$$d \ln f_{B(z)}^{z_A} = (z_A - z_B) dE_{A(z)} + E_{A(z)} d \ln K_c - n_W z_A z_B d \ln a_W. \quad (5.16)$$

Sperimentalmente si è visto che trascurare l'ultimo addendo delle due precedenti relazioni, riguardante l'attività dell'acqua, comporta un errore trascurabile: la cosa può essere spiegata tenendo presente che la variazione di attività causata dalla presenza del soluto è minore dell'errore sperimentale.

Integrando le (5.15) e (5.16) si ha:

$$\ln f_{A(z)}^{z_B} = (z_B - z_A) E_{B(z)} - \int_{K_{c1}}^{K_c} E_{B(z)} d \ln K_c \quad (5.17)$$

con $K_c = K_{c1}$ per $E_{B(z)} = 0$, e

$$\ln f_{B(z)}^{z_A} = -(z_B - z_A) E_{A(z)} - \int_{K_{c0}}^{K_c} E_{A(z)} d \ln K_c \quad (5.18)$$

con $K_c = K_{c0}$ per $E_{A(z)} = 0$.

Combinando le (5.13) e (5.14) con le (5.17) e (5.18) abbiamo inoltre:

$$\ln K_a = \ln K_c + \ln f_{A(z)}^{z_B} - \ln f_{B(z)}^{z_A} = (z_B - z_A) + \int_0^1 \ln K_c dE_{A(z)} . \quad (5.19)$$

Queste ultime tre relazioni possono essere espresse in altra forma, passando ai logaritmi in base decimale:

$$\begin{aligned} \log f_{A(z)}^{z_B} &= 0.4343(z_B - z_A)E_{B(z)} - E_{B(z)} \log K_c + \\ &+ \int_0^{E_{B(z)}} \log K_c dE_{B(z)} \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\begin{aligned} \log f_{B(z)}^{z_A} &= -0.4343(z_B - z_A)E_{A(z)} - E_{A(z)} \log K_c + \\ &- \int_0^{E_{A(z)}} \log K_c dE_{A(z)} \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\log K_a = 0.4343(z_B - z_A) + \int_0^1 \log K_c dE_{A(z)} . \quad (5.22)$$

Queste relazioni sono espresse tutte in termini di grandezze ricavabili sperimentalmente, $E_{A(z)}$, $E_{B(z)}$ e $\log K_c$, quindi gli integrali possono essere calcolati sulla base di un diagramma che riporti il $\log K_c$ in funzione di $E_{A(z)}$.

Tali diagrammi sono detti *diagrammi di Kielland*.

Per conoscere poi la variazione standard di energia libera basterà applicare la seguente relazione:

$$\Delta G^\circ = -\frac{RT}{z_A z_B} \ln K_A. \quad (5.23)$$

Per determinare K_a e ΔG° attraverso le equazioni (5.22) e (5.23) è necessario, quindi, conoscere il K_c in funzione di $E_{A(z)}$.

Dalla definizione (5.4) notiamo che il K_c dipende dai coefficienti di attività γ , che tengono conto della non idealità della soluzione.

In letteratura non è possibile reperire i valori di questi coefficienti per tutti i casi specifici, quindi è necessario di volta in volta provvedere alla loro valutazione.

Nel presente lavoro sono state adottate due procedure, una dovuta a Ciavatta (1980) e un'altra a Pitzer (1991). Entrambi i metodi si basano sulla “teoria dell’interazione specifica”, suggerita da Guggenheim (1966) e da Scatchard (1976) sulla scorta del principio di Brønsted dell’interazione specifica tra ioni, e sono stati applicati con successo per la modellazione di isoterme di scambio cationico impiegando materiali zeolitici.

5.1.1 Il metodo Ciavatta

Tale metodo permette di calcolare il rapporto Γ dei coefficienti γ dei ioni A e B riportati nella (5.4), a partire dai coefficienti medi ionici dei rispettivi sali $A_{z_X}X_{z_A}$ e $B_{z_X}X_{z_B}$, $\gamma_{\pm AX}$ e $\gamma_{\pm BX}$, dalla seguente relazione:

$$\Gamma = \frac{\gamma_{B(s)}^{z_A}}{\gamma_{A(s)}^{z_B}} = \frac{\gamma_{\pm BX}^{[z_A(z_B+z_X)/z_X]}}{\gamma_{\pm AX}^{[z_B(z_A+z_X)/z_X]}}. \quad (5.24)$$

Seguendo questa procedura è possibile calcolare il coefficiente di attività medio ionico, per una forza ionica pari a $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$, come:

$$\log \gamma_{\pm M_i X_j} = \frac{b(M_i X_j) 4I}{(z_M + z_X)^2} - z_M z_X D. \quad (5.25)$$

Il parametro b , caratteristico di ogni sale, può assumere valori costanti oppure variare con I , secondo la relazione :

$$b(MX) = \underline{b} + \underline{c} \log I \quad (5.26)$$

con \underline{b} e \underline{c} costanti caratteristiche di ogni sale (denominate *coefficienti di Robinson-Stokes*). Si noti che il caso di \underline{c} nullo restituisce l'indipendenza di b da I .

D è il cosiddetto *fattore di Debye-Hückel* in acqua, definito come:

$$D = \frac{0.519\sqrt{I}}{(1 + \rho\sqrt{I})}. \quad (5.27)$$

Il parametro ρ nella (5.27) è una costante per la quale sono stati proposti valori pari a 1.0, 1.2 o 1.5.

In pratica il valore di ρ si calcola riferendosi a casi per cui si conoscano i coefficienti di attività medi ionici: calcolando la forza ionica a molalità 0.1 e sostituendo nella (5.25), della quale è noto, dalla letteratura, il primo membro (coefficienti di Robinson e Stokes, 1959), si trova il valore di D che, dalla (5.27), consente di ricavare ρ .

Il metodo Ciavatta non è sufficiente per una trattazione completa di una reazione di scambio ionico con zeoliti, in quanto sarebbe necessario calcolare i coefficienti dei sali in una soluzione che li contenga entrambi, dal momento che ciascuno di essi risente della presenza dell'altro.

Si fa quindi uso delle espressioni proposte da Glueckauf (1948):

$$\log \gamma_{\pm AX}^{(BX)} = \log \gamma_{\pm AX} - \frac{m_{B(s)}}{4I} \left[K_1 \log \gamma_{\pm AX} - K_2 \log \gamma_{\pm BX} - \frac{K_3}{\left(1 + I^{\frac{1}{2}}\right)} \right] \quad (5.28)$$

$$\log \gamma_{\pm BX}^{(AX)} = \log \gamma_{\pm BX} - \frac{m_{A(s)}}{4I} \left[K'_1 \log \gamma_{\pm AX} - K'_2 \log \gamma_{\pm BX} - \frac{K'_3}{\left(1 + I^{\frac{1}{2}}\right)} \right] \quad (5.29)$$

con:

$$K_1 = z_B (2z_B - z_A + z_X) \quad (5.30)$$

$$K_2 = z_A (z_B + z_X)^2 (z_A + z_X)^{-1} \quad (5.31)$$

$$K_3 = 0.5 z_A z_B z_X (z_A - z_B)^2 (z_A + z_X)^{-1} \quad (5.32)$$

$$K'_1 = z_A (2z_A - z_B + z_X) \quad (5.33)$$

$$K'_2 = z_B (z_A + z_X)^2 (z_B + z_X)^{-1} \quad (5.34)$$

$$K'_3 = 0.5 z_A z_B z_X (z_B - z_A)^2 (z_B + z_X)^{-1} \quad (5.35)$$

dove $\gamma_{\pm AX}$ e $\gamma_{\pm BX}$ sono i coefficienti di attività medi ionici dei sali $A_{z_X} X_{z_A}$ e $B_{z_X} X_{z_B}$ calcolati alla forza ionica I della soluzione attraverso la (5.35).

Da Γ si può allora calcolare la selettività corretta K_c (attraverso la (5.4)) e quindi la costante K_a (attraverso la (5.22)).

La variazione di energia libera di Gibbs standard per equivalente di ione scambiato è data infine dalla (5.23).

5.1.2 Il metodo Pitzer

Tale metodo consente di calcolare direttamente i coefficienti di attività γ dei ioni presenti in una soluzione elettrolitica.

Nel caso di una soluzione di due sali AX e BX aventi l'anione X in comune, l'equazione generale proposta da Pitzer per il calcolo di γ_A assume la seguente forma:

$$\ln \gamma_A = z_A^2 F + m_X (2\beta_{AX} + ZC_{AX}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Ac} + m_X \psi_{AcX}) + z_A \sum_c m_c m_X C_{cX} \quad (5.36)$$

in cui

$$\beta_{AX} = \beta_{AX}^{(0)} + \beta_{AX}^{(1)} \cdot g(\alpha I^{1/2}) \quad (5.37)$$

$$\beta'_{AX} = \beta_{AX}^{(1)} \cdot g'(\alpha I^{1/2}) \quad (5.38)$$

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (5.39)$$

$$g'(x) = -\frac{2[1 - (1-x + x^2/2)\exp(-x)]}{x^2} \quad (5.40)$$

$$C_{AX} = \frac{C^\Phi}{2|z_A z_X|^{1/2}} \quad (5.41)$$

$$F = f^\gamma + \sum_c m_c m_X \beta'_{cX} + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} \quad (5.42)$$

$$f^\gamma = -A_\Phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 - bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (5.43)$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (5.44)$$

$$\Phi' = \frac{d\Phi}{dI}. \quad (5.45)$$

Il termine A_Φ incluso in F rappresenta il coefficiente di Debye-Hückel, che assume il valore di 0,391. I parametri $\beta_{AX}^{(0)}$, $\beta_{AX}^{(1)}$ e C^Φ , caratteristici del sale AX , Φ e ψ , coefficienti di miscelazione, nonché α e b sono tabellati in letteratura, mentre I rappresenta la forza ionica, calcolabile con l'espressione $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$.

In modo analogo si procede per il calcolo di γ_B , per poi calcolare K_a e ΔG° dalle relazioni (5.22) e (5.23).

5.2 Parametri cinetici delle reazioni di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X

Le curve cinetiche sperimentali possono essere modellate con un'equazione tipo Langmuir (Langmuir, 1916), avente la seguente forma:

$$C = \frac{a t}{1 + b t} \quad (5.46)$$

in cui t è il tempo ed a e b sono due costanti.

La (5.46) può essere linearizzata come segue:

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}t. \quad (5.47)$$

Riportando in grafico t/C in funzione di t , si ottiene una retta da cui è possibile calcolare graficamente a e b . È da notare che a rappresenta la pendenza della tangente alla curva (5.46) in corrispondenza di $t = 0$ e fornisce, quindi, una misura della velocità di reazione negli istanti iniziali, mentre $a/b = C_{\max}$ è la massima concentrazione del ione entrante per $t \rightarrow \infty$, ovvero all'equilibrio.

Una modellazione di questo tipo consente in definitiva di determinare i valori della costante cinetica a e del massima acquisizione superficiale C_{\max} .

Riferimenti bibliografici

Ciavatta L. (1980) *Annali di Chimica* **70** 551.

Gaines G. L., Thomas H.C. (1953) *J. Chem. Phys.* **21** (4) 714.

Glueckauf E. (1948) *Nature* **163** 414.

Guggenheim E.A. (1916) *Application of Statistical Mechanics* Clarendon Oxford (1966).

Langmuir I. *J. Amer. Chem. Soc.* **38** 2221.

Pitzer K. S. (1991) *Activity coefficients in electrolyte solutions* CRC Press Boca Raton FL.

Robinson R.A., Stokes R.H. (1959) *Electrolyte Solutions* Butterworths Ed.

Scatchard G. (1976) *Equilibrium in solution. Surface and colloid Chemistry* Harvard University Press Cambridge Massachussets.

CAPITOLO VI

Risultati dello studio sull'attività superficiale della clinoptilolite di St. Cloud, Winston, New Mexico

6.1 Determinazione della capacità di scambio

Le prove di caratterizzazione del materiale sono state eseguite su di un campione di tufo tal quale, non arricchito, in quanto, non solo il contenuto zeolitico rilevato dall'analisi quantitativa è risultato già elevato e pari al 66.3%, ma per di più dal punto di vista commerciale risulterebbe antieconomico un processo di arricchimento di un termine naturale per il quale si considera come un punto di forza proprio il suo costo contenuto.

Essendo questo un tufo naturale, e dato che l'analisi chimica riportata nel capitolo 4 si riferisce al tufo e non alla zeolite pura, non ha senso calcolare il valore della capacità di scambio teorica a partire dal contenuto di cationi presenti, dato che il loro quantitativo, desunto dall'analisi, potrebbe provenire anche dalle altre fasi presenti nel tufo.

Il valore della capacità di scambio cationica sperimentale del campione oggetto della sperimentazione, ricavato con il metodo del *Cross Exchange*, è risultato pari a 1.37 meq/g. Considerato il tenore di clinoptilolite ricavato dall'analisi mineralogica, se si confrontano i valori della capacità di scambio del campione in esame con quello di una clinoptilolite pura (~2.40 meq/g (Cerri *et al.*, 2002)), il valore

della CEC dovrebbe essere pari a 1.59 meq/g, più alto rispetto a quello realmente stimato. La giustificazione di tale differenza potrebbe risiedere nella composizione chimica del campione di St. Cloud, caratterizzato da un elevato tenore di cationi bivalenti quali Ca^{2+} e Mg^{2+} , più difficili da scambiare se confrontati con i cationi alcalini, e per i quali la clinoptilolite mostra una maggiore selettività (specialmente per il magnesio, se confrontato sempre con i metalli alcalini).

È da tener presente, infine, che sebbene l'unica fase scambiatrice zeolitica all'interno del tufo sperimentato sia la clinoptilolite, è pur vero che è presente una minima percentuale (inferiore al 5%) di smectite. Questa non sembra poter influire in maniera sostanziale sulla capacità di scambio totale del campione, in quanto avendo la smectite una CEC di circa 1.0 meq/g, il valore totale della sua capacità nel tufo è pari a circa 0.05 meq/g, quindi ampiamente nell'ambito dell'errore sperimentale. È però da tener presente che tale concentrazione potrebbe avere una diversa incidenza quando si va a determinare la capacità di scambio superficiale (ECEC) del tufo.

6.2 Determinazione della capacità di scambio superficiale

Dalle prove sperimentali in batch ed in colonna, descritte nel capitolo 4, e dall'analisi essenzialmente del bromuro (o del cloruro) scomparso dalla soluzione confrontate con i valori di acquisizione superficiale dell'HDTMA, è stato possibile ricavare un valore della capacità di scambio superficiale del tufo clinoptilolitico pari a

137 mmol/kg. Le prove in batch eseguite con una soluzione di HDTMA pari a 20 mM hanno permesso di confermare che il tempo di 24 h è sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio, e che si determina la formazione di un bilayer completo e compatto sulla superficie del tufo clinoptilolitico. Ciò è stato verificato sempre attraverso l'analisi mediante cromatografia anionica delle concentrazioni di Cl^- o Br^- e dal confronto di queste con quella dell'HDTMA. Difatti quest'ultima è risultata essere maggiore delle altre due, circa una volta e mezzo ed il doppio, rispettivamente, indice della formazione di due strutture micellari, aventi peraltro geometrie differenti.

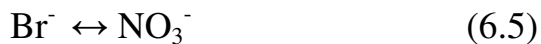
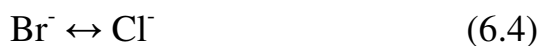
I risultati ottenuti trovano conferma in precedenti sperimentazioni in cui pure è stato impiegato un tufo clinoptilolitico del New Mexico (Li e Bowman, 1997), ma il valore della ECEC ottenuto è risultato minore di quello del presente studio. Questo non meraviglia, peraltro, perché, trattandosi di un tufo naturale, è normale che le sue caratteristiche chimico-mineralogiche possano variare al variare del lotto di produzione, ovvero al variare della zona della cava da cui il campione è stato prelevato. È da sottolineare comunque che, in conformità con i risultati ottenuti in precedenti lavori, si riscontra anche in questo caso una differente compattezza del bilayer ottenuto in funzione dell'anione presente sulla molecola di surfattante, secondo l'ordine $\text{HDTMA-Br} > \text{HDTMA-Cl}$.

Un'ulteriore conferma dell'influenza sul bilayer dell'anione presente è stata ottenuta attraverso la valutazione della capacità di scambio anionico, descritta nel capitolo 4, la quale, per le due differenti strutture di zeolite modificata superficialmente (SMZ-Br e

SMZ-Cl), ha dato valori 137 mmol/kg e 106 mmol/kg, rispettivamente.

6.3 *Isoterme di scambio anionico*

Le Figure 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 riportano le isoterme di scambio di SMZ-Cl (6.1-6.3) e SMZ-Br (6.4-6.6), a T=25°C, in continua agitazione e molarità totale pari a 100 mN, relative alle seguenti coppie anioniche:



I grafici riportano la frazione equivalente dell'anione entrante in fase zeolitica in funzione di quella in fase soluzione. Inoltre in questi sono riportate sia le curve delle isoterme relative all'anione entrante

(riportate in nero), sia quelle relative all'anione uscente (riportate in rosso).

Per ciò che concerne gli scambi che vedono coinvolto l'SMZ-Cl, si evince come tutti questi sembrano sfruttare completamente la capacità di scambio anionico della zeolite modificata. Difatti tutte le curve raggiungono un valore unitario della frazione di anione entrante, indice questo di una completa saturazione dei siti disponibili. L'SMZ-Cl ha dimostrato una significativa capacità di scambio per tutti e tre gli anioni selezionati, come si evince dall'andamento delle curve di equilibrio abbondantemente al di sopra della diagonale (Fig. 6.1-6.3), anche se, in tutti e tre i casi valutati, le isoterme mettono in evidenza come al crescere della concentrazione dell'anione entrante il comportamento allo scambio anionico del bilayer cambi, rendendo più complicato lo scambio stesso (andamento ad "S" nel tratto finale delle isoterme).

Per ciò che concerne lo scambio anionico del SMZ-Br (Fig. 6.4-6.6), ancora una volta si conferma il completo sfruttamento della capacità di scambio anionica in tutti i casi esaminati, nonché l'inversione di selettività del bilayer all'aumentare della concentrazione entrante. Però, mentre gli scambi del nitrato e del perclorato per il bromuro mostrano una buona selettività per i cationi entranti, per il cloro lo scambio mostra una mancanza di selettività (Fig. 6.4) come indicato dall'andamento al di sotto della diagonale della curva relativa all'acquisizione di ione cloruro. Questo andamento è confermato anche dall'isoterma $\text{SMZ-Cl} \leftrightarrow \text{Br}$ opposta alla prima, anche se le entità dei due scambi non risultano confrontabili.

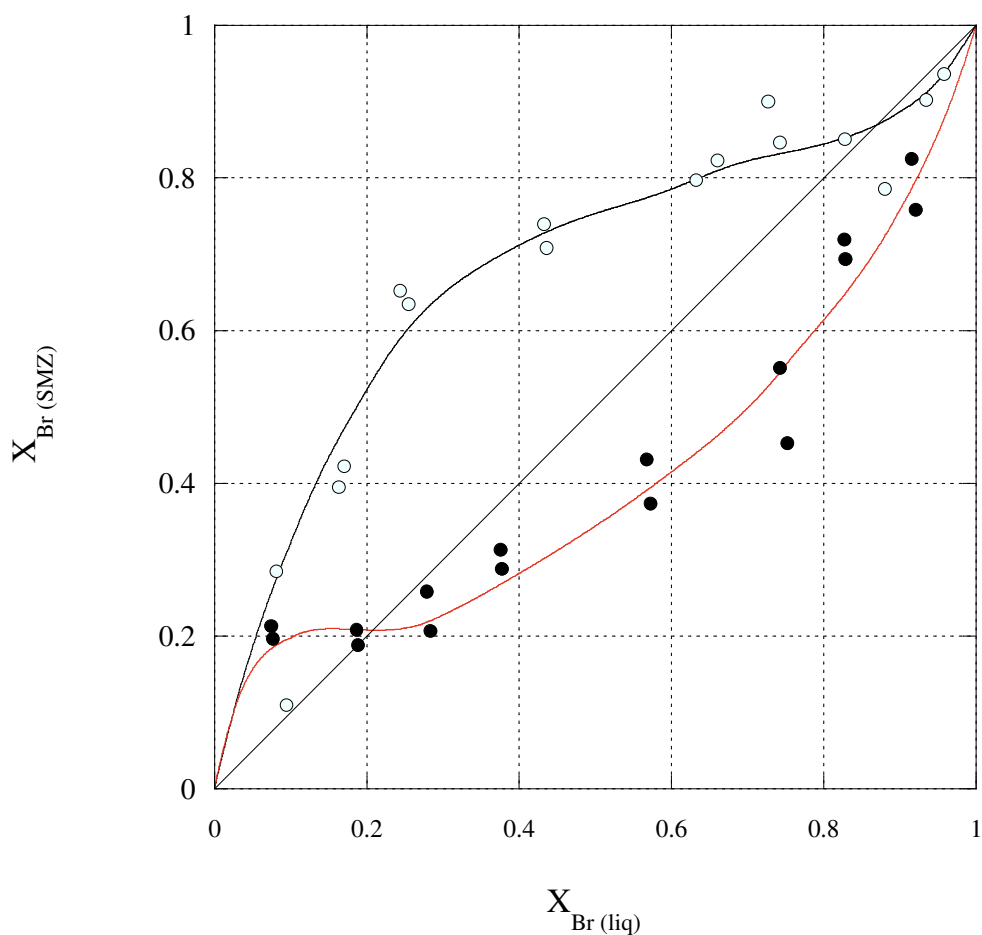


Figura 6.1 – Isoterma di scambio di Br^- per Cl^- nell'SMZ-Cl a $T=25^\circ C$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{Br(liq)}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{Br(SMZ)}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

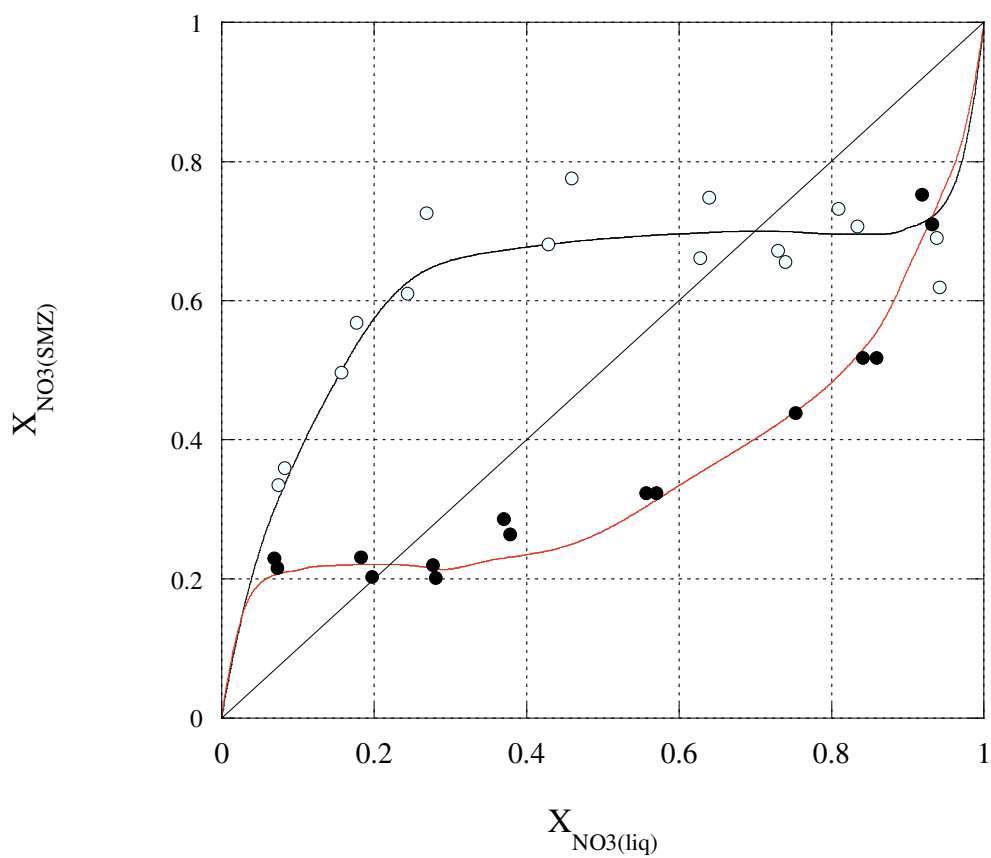


Figura 6.2 – Isoterma di scambio di NO_3^- per Cl^- nell'SMZ-Cl a $T=25^\circ C$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{NO3(liq)}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{NO3(SMZ)}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

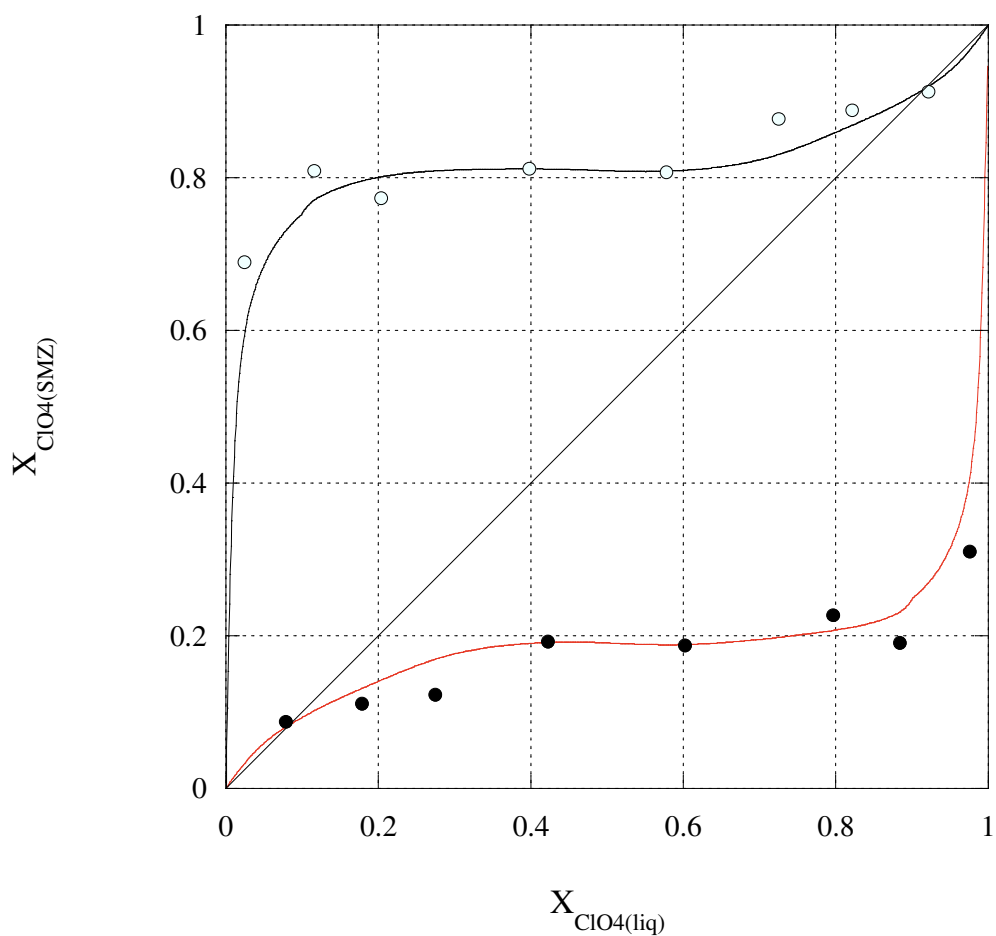


Figura 6.3 – Isoterma di scambio di ClO_4^- per Cl^- nell'SMZ-Cl a $T=25^\circ\text{C}$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{\text{ClO}_4(\text{liq})}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{\text{ClO}_4(\text{SMZ})}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

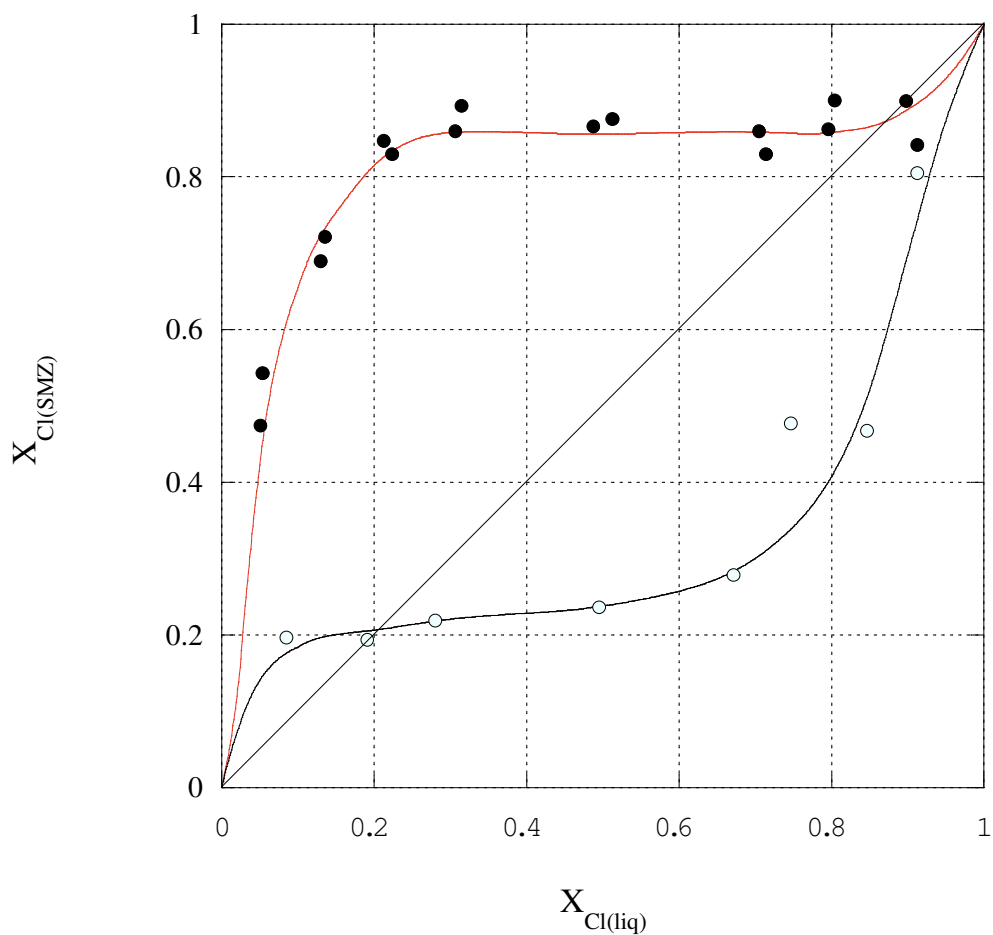


Figura 6.4 – Isoterma di scambio di Cl^- per Br^- nell'SMZ-Br a $T=25^\circ C$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{Cl(liq)}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{Cl(SMZ)}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

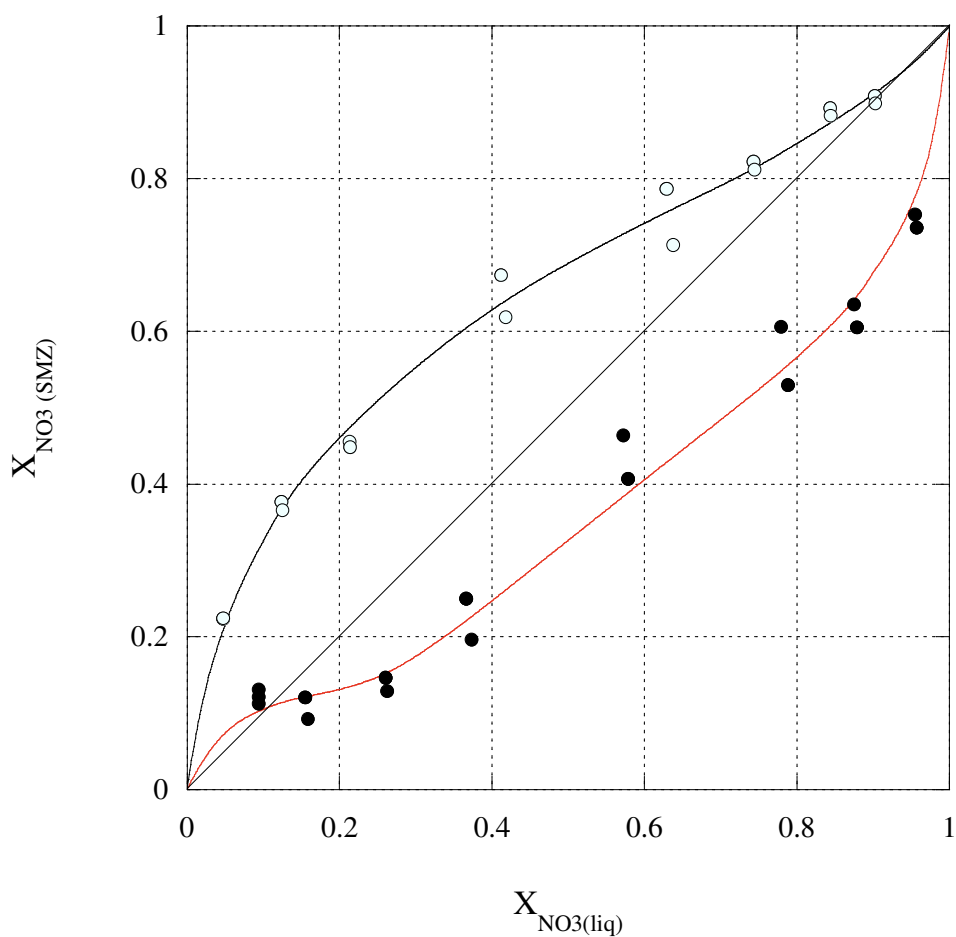


Figura 6.5 – Isoterma di scambio di NO_3^- per Br^- nell'SMZ-Br a $T=25^\circ C$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{NO3(liq)}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{NO3(SMZ)}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

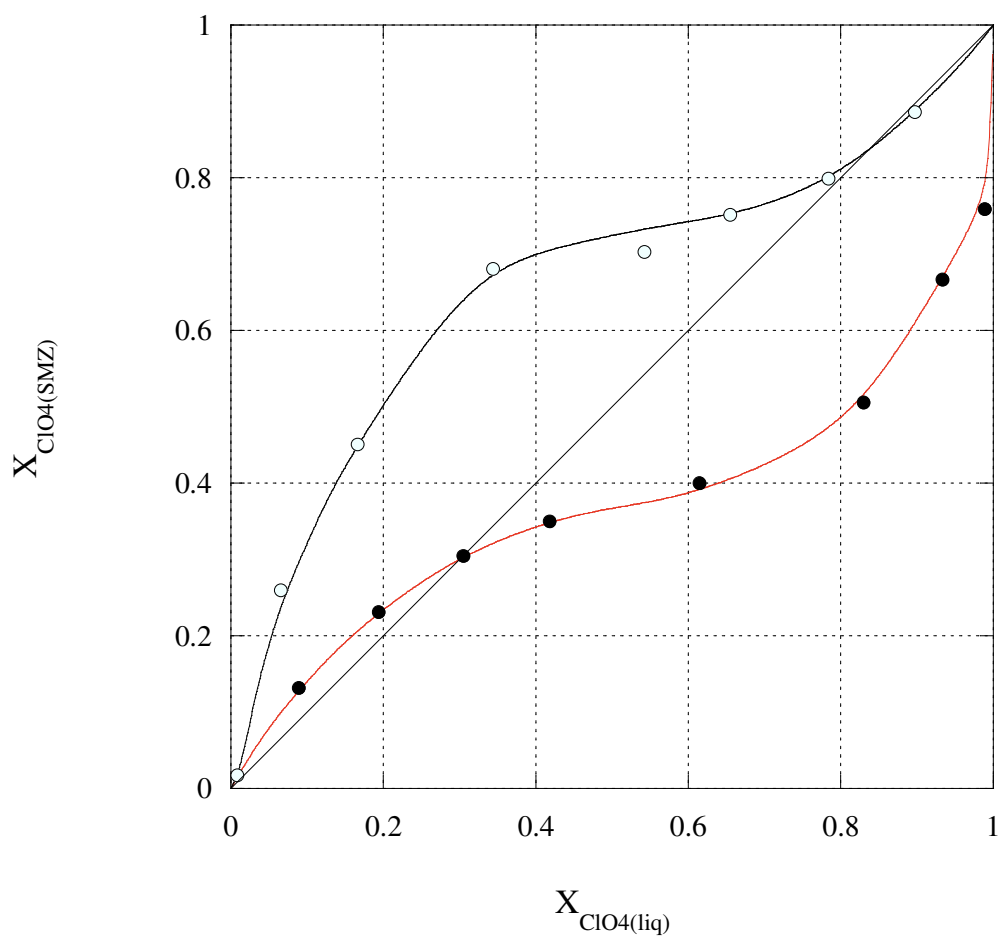


Figura 6.6 – Isoterma di scambio di ClO_4^- per Br^- nell'SMZ-Br a $T=25^\circ\text{C}$ e molarità totale pari a 100 mM. $X_{\text{ClO}_4(\text{liq})}$ = frazione equivalente in fase liquida; $X_{\text{ClO}_4(\text{SMZ})}$ = frazione equivalente in fase zeolite. Cerchi vuoti = anione entrante; cerchi pieni = anione uscente.

Questi primi risultati sembrano ancora una volta confermare come l'anione che bilancia la carica positiva del surfattante influenzi non solo la formazione della micella (Li e Bowman, 1997), ma anche il successivo processo di scambio anionico. Si potrebbe dire che più compatto è il bilayer che si forma, ovvero quello dello ione bromuro il quale presenta anche una capacità di scambio anionico praticamente pari alla capacità di scambio cationico della clinoptilolite, e meno selettivo diventa lo scambio di questo anione con gli anioni presenti in soluzione. Concordemente, a parità di capacità di scambio anionico, l'SMZ-Cl è risultato scambiare con maggiore efficienza gli anioni in esame rispetto all'SMZ-Br.

I risultati ottenuti possono anche essere interpretati sulla base della geometria delle micelle che in ciascuno dei due casi si formano. Nonostante la struttura micellare non sia una struttura rigida, come invece lo sono i canali delle zeoliti non modificate, le posizioni degli anioni che bilanciano le cariche positive delle teste idrofile del surfattante possono essere considerate più o meno fisse, soprattutto in relazione alla tipologia di surfattante utilizzato per la formazione del bilayer.

In altre parole la micella che si forma non è descrivibile come nella figura 1.1, ovvero con le molecole di surfattante praticamente verticali alla superficie della zeolite e con gli anioni sistemati in posizione esterna, ma la geometria è risultata essere più irregolare come dimostrato da Sullivan *et al.*, (1998). Secondo gli autori, infatti, la geometria della micella dipende da vari fattori tra cui la concentrazione critica di micella, e quindi il valore della capacità di

scambio superficiale della zeolite, nonché dall'anione che bilancia la carica positiva dell'HDTMA⁺ (figura 6.7).

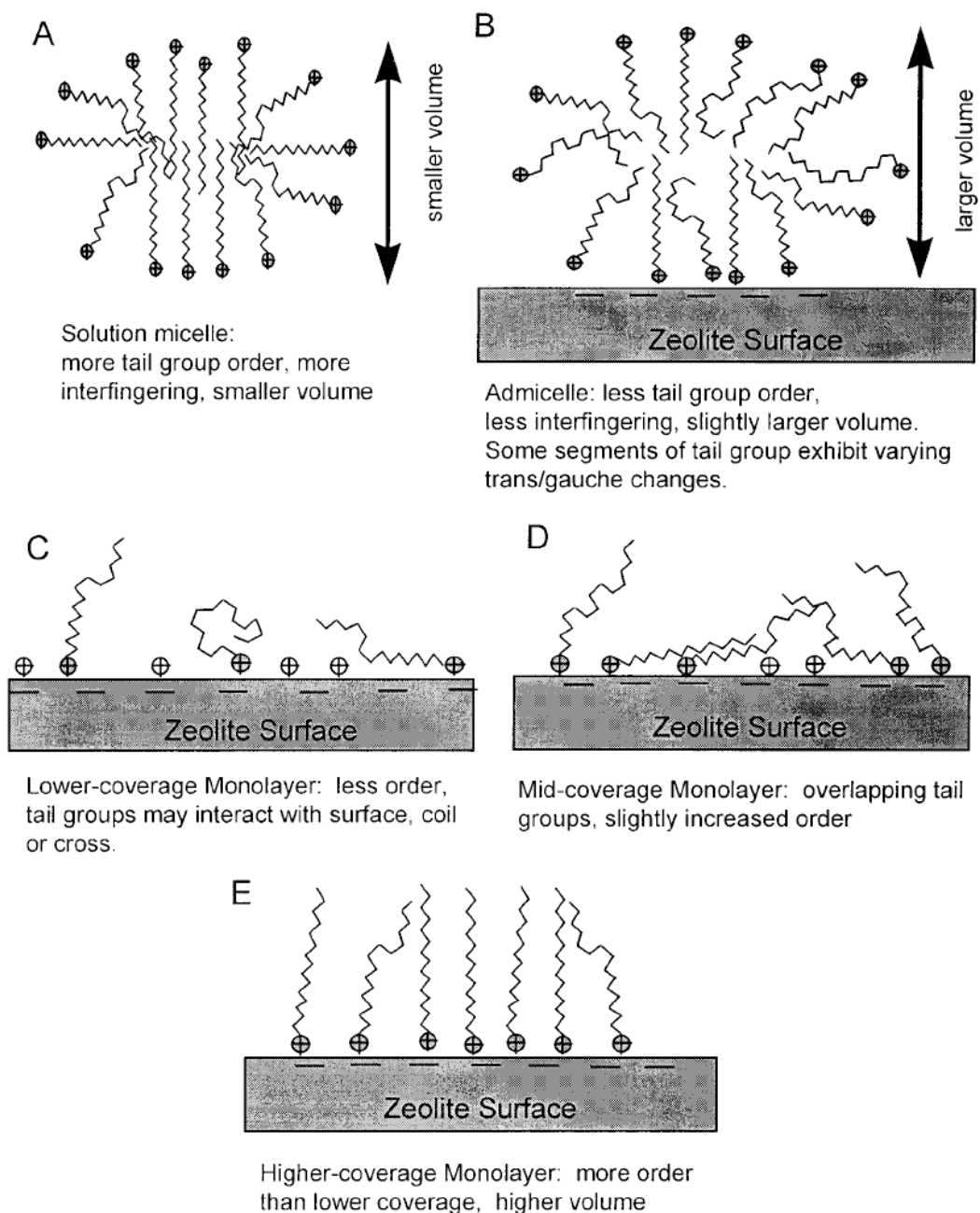


Figura 6.7 – Schema delle modificazioni delle geometrie di micella per l'HDTMA scambiato superficialmente nelle diverse situazioni che possono verificarsi in dipendenza delle condizioni chimico-fisiche adottate (Sullivan et al., 1998).

6.4 Calcolo dei parametri termodinamici

I modelli descritti nel precedente capitolo sono stati applicati alle isoterme di scambio anionico ottenute dai campioni di zeolite scambiati superficialmente.

In Tab. 6.1 vengono riportati i valori delle costanti termodinamiche, che dimostrano la perfetta concordanza degli algoritmi sviluppati da Pitzer e Ciavatta.

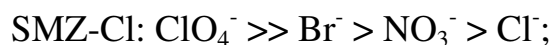
I dati ottenuti sembrano confermare la possibilità di impiegare questi modelli messi a punto per lo scambio cationico anche nel caso di scambio anionico, dato che i valori di costanti ricavate sono in accordo con quanto si è dedotto dalle curve sperimentali. Resta da verificare come poter implementare il programma in modo da prevedere l'andamento delle stesse isoterme al variare della molarità iniziale, come è stato già fatto per lo scambio cationico (Pepe *et al.*, 2003).

Tabella 6.1 – Parametri termodinamici ottenuti applicando gli algoritmi di Ciavatta e Pitzer per le reazioni di scambio anionico del tufo clinoptilolitico.

	Ciavatta		Pitzer	
Campione	K_a	ΔG°	K_a	ΔG°
SMZ-Cl ⁻ ↔ Br ⁻	3.08	-2.77	3.06	-2.75
SMZ-Cl ⁻ ↔ NO ₃ ⁻	1.67	-1.27	1.81	-1.46
SMZ-Cl ⁻ ↔ ClO ₄ ⁻	23.74	-7.80	23.05	-7.72
SMZ-Br ⁻ ↔ Cl ⁻	0.43	2.09	0.43	2.08
SMZ-Br ⁻ ↔ NO ₃ ⁻	2.92	-2.64	3.18	-2.85
SMZ-Br ⁻ ↔ ClO ₄ ⁻	2.77	-2.51	2.70	-2.45

I dati termodinamici derivanti dall'elaborazione delle isoterme sperimentali hanno permesso di determinare delle sequenze di selettività per i due campioni di SMZ.

Le sequenze di selettività ottenute sono le seguenti:



Le sequenze di selettività ricavate dai dati termodinamici confermano quanto si è discusso a commento dei dati sperimentali. Inoltre, sebbene risulti essere scarsa la letteratura in merito ad una caratterizzazione di base di questi sistemi SMZ, le sequenze ottenute sembrano trovare una loro logicità, al confronto con la **serie di Hofmeister**, che ordina gli anioni in base alla loro influenza sul comportamento fisico di una grande varietà di processi acquosi (Hofmeister, 1888).

Nella serie anionica di Hofmeister, riportata in Figura 6.8, le specie che si trovano alla sinistra dello ione Cl^- vanno sotto il nome di ioni cosmotropi, mentre quelle presenti alla destra sono chiamati ioni caotropi. I termini cosmotropico (capace di ordine) e caotropico (capace di disordine) sono stati in origine introdotti per distinguere la capacità dei sali di stabilizzare o destabilizzare macromolecole. Gli ioni cosmotropici sono fortemente idrati, ordinano la struttura dell'acqua appartenente al “guscio” che ricopre le regioni idrofobiche delle macromolecole, facilitando l'aggregazione tra le macromolecole stesse mediante interazioni idrofobiche e, quindi, determinando la loro

precipitazione (fenomeno del salting-out). L'inverso per gli ioni caotropici, che stabilizzano l'interazione tra acqua e macromolecola, distruggendo le interazioni intramolecolari e destabilizzando, quindi, le macromolecole (fenomeno del salting-in).

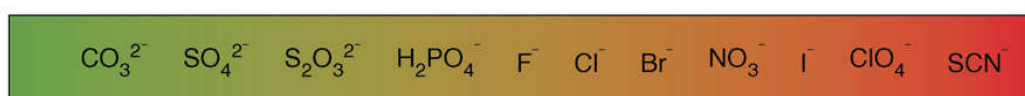


Figura 6.8 – Serie di Hofmeister per gli anioni.

In realtà non esiste un'unica serie di Hofmeister. Essa dipende dalla natura del sistema considerato ed è il risultato di una coppia di interazioni. In particolare, nello studio dei colloidi idrofobici e dell'influenza degli elettroliti sulla loro stabilità, è più appropriato parlare di serie liotropica.

La serie di Hofmeister o liotropica è stata già applicata, in uno studio recente sulle proprietà termodinamiche delle micelle, a sistemi aventi proprietà surfattanti, in particolare cationi HDTMA^+ la cui carica positiva è stata bilanciata da differenti anioni quali F^- , Cl^- , Br^- ed NO_3^- (Jiang *et al.*, 2005). I risultati ottenuti hanno messo in evidenza come l'anione presente sulla molecola di surfattante abbia una grande influenza sul processo di micellizzazione. In particolare, i valori di concentrazione critica di micella ricavati per i diversi anioni legati con l' HDTMA^+ sono risultati in perfetta correlazione con la serie di Hofmeister: $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

Difatti, la posizione degli anioni nella serie dipende dal valore del loro raggio idrato; minore è l'idratazione dell'anione, maggiore è la sua capacità di interagire con la superficie micellare, riducendo la repulsione elettrostatica tra le teste di surfattante. In altre parole l'anione avente minore idratazione ($\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- \sim \text{SO}_4^{--}$), ha una accentuata abilità a legarsi sulla superficie micellare, riducendo sia la cmc per la formazione micellare in soluzione, nonché la repulsione elettrostatica tra le teste idrofile, e favorendo dunque l'aggregazione.

Sulla base di quanto riportato in letteratura, le isoterme dello scambio anionico ricavate per gli SMZ-Br e Cl potrebbero essere considerate non solo come scambi anionici veri e propri, ma anche come una sorta di processi di “ri-micellizzazione” o riorganizzazione micellare, nei quali l'anione entrante si sostituisce a quello inizialmente presente sulla superficie della micella, che in qualche modo andrà riorganizzandosi “ri-micellizzando”, ovvero creando un nuovo sistema micellare caratterizzato dalla presenza di un anione differente. Del resto Jiang *et al.* (2005), nel preparare le molecole di surfattante con i diversi anioni per la loro ricerca sperimentale hanno sostanzialmente ripetuto la stessa procedura, ma in fase liquida. Se si confrontano le sequenze di selettività con la serie liotropica ci si può dunque rendere conto di come anioni aventi un più piccolo raggio di idratazione come NO_3^- e Br^- possano essere meglio scambiati dal Cl^- (più a destra nella serie di Fig. 6.8), in quanto, avendo minori dimensioni, entrano più facilmente nelle posizioni necessarie per bilanciare le teste positive idrofile dell'HDTMA, compattando il bilayer. Il confronto con la serie liotropica permette anche di

giustificare la non selettività dell'SMZ-Br per il Cl^- essendo quest'ultimo più a sinistra nella serie stessa e quindi caratterizzato da dimensioni maggiori rispetto al Br^- .

In questi termini è, infine, possibile dare un'ulteriore spiegazione alla maggiore completezza e compattezza della micella che si forma utilizzando HDTMA-Br piuttosto che HDTMA-Cl, dal momento che lo ione Br^- si trova più a destra di Cl^- nella serie di Hofmeister, e favorisce, quindi, maggiormente il processo di micellizzazione.

Riferimenti bibliografici

- Cerri G., Langella A., Pansini M., Cappelletti P. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 127-135.
- Ciavatta L. (1980) *Annali di Chimica* **70** 551.
- Gaines G. L., Thomas H.C. (1953) *J. Chem. Phys.* **21** (4) 714.
- Glueckauf E. (1948) *Nature* **163** 414.
- Guggenheim E.A. (1916) *Application of Statistical Mechanics* Clarendon Oxford (1966).
- Hofmeister F. (1888) *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol* **24** 247.
- Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R.K. (2005) *J. Coll. Int. Sci.* **286** 755.
- Langmuir I. *J. Amer. Chem. Soc.* **38** 2221.
- Li Z., Bowman R.S., (1997) *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2407-2412
- Pepe F., Caputo D., Colella C. (2003) *Ind. Eng. Chem. Res* **42**, 1093-1097.
- Pitzer K. S. (1991) *Activity coefficients in electrolyte solutions* CRC Press Boca Raton FL.
- Robinson R.A., Stokes R.H. (1959) *Electrolyte Solutions* Butterworths Ed.
- Scatchard G. (1976) *Equilibrium in solution. Surface and colloid Chemistry* Harvard University Press Cambridge Massachussets.
- Sullivan E.J., Hunter D. B., Bowman R. S., (1998) *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1948-1955

CAPITOLO VII

Risultati dello studio sull'attività superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X

7.1 Determinazione della capacità di scambio

La capacità di scambio ionico effettiva delle zeoliti sintetiche utilizzate, determinata con il *Cross Exchange Method* illustrato nel capitolo 4 (e adattato al fatto che siamo in presenza di un solo catione), è risultata pari a 5.60 meq/g e 4.67 meq/g per le zeoliti 4A e 13X, rispettivamente. I valori ottenuti risultano essere in ottimo accordo con i valori di capacità di scambio calcolati dall'analisi chimica (Tab. 4.2) delle due zeoliti a partire dal contenuto di sodio e di alluminio, 5.70 meq/g e 5.68 meq/g, rispettivamente per la zeolite 4A, e 4.70 meq/g e 4.84 meq/g, rispettivamente per la zeolite 13X.

Tale convergenza dimostra che tutto il sodio presente nei due scambiatori sintetici come catione extrareticolare è disponibile allo scambio con il potassio e, viste le strutture molto aperte, con altri eventuali cationi presenti in soluzione, verso i quali le due zeoliti mostrano affinità. Non vi sono, cioè, impedimenti presumibili di carattere strutturale.

Essendo i campioni sintetici commerciali a grado di purezza prossimo al 100% ed avendo l'analisi chimica sostanzialmente confermato il valore del rapporto Si/Al e del contenuto cationico, non si è reputato

necessario eseguirne una caratterizzazione mineralogica con metodiche RIR o Rietveld per rinvenire e valutare eventuali impurezze.

7.2 Interazione delle zeoliti sintetiche con HDTMA-Br e TBA-Br

L'approccio alla sperimentazione con le zeoliti sintetiche è stato quello di ripetere le prove già effettuate con la clinoptilolite nell'ipotesi, da verificare, che il comportamento potesse essere analogo. Il dato essenziale che si attendeva era quello di una più elevata ECEC e conseguentemente, a seguito della supposta formazione del bilayer di una più elevata AEC (capacità di scambio anionico). Così le prime prove sono state effettuate in condizioni perfettamente identiche a quelle adottate con la clinoptilolite, fissando il tempo di contatto a 24 h, nella presunzione di un rapido raggiungimento dell'equilibrio.

La Figura 7.1 riassume i dati ottenuti nelle reazioni di scambio superficiale che vedono coinvolte le due zeoliti sintetiche e la soluzione contenente HDTMA-Br, molecola che, come anticipato, dovrebbe avere delle dimensioni superiori a quelle dei canali di accesso. Nella stessa figura è stato anche riportato l'andamento dell'isoterma per la clinoptilolite di St. Cloud (New Mexico, USA) come riferimento.

Dall'analisi dei punti sperimentali in Fig. 7.1 si può osservare che lo scambio del sodio presente in posizione extrareticolare con l'HDTMA⁺ della soluzione fornisce valori nettamente inferiori

rispetto a quelli che ci si aspetterebbe, e comunque inferiori a quelli della clinoptilolite di St Cloud.

Si è così indotti a pensare che le due zeoliti siano caratterizzate da capacità di scambio superficiale notevolmente più basse di quella della clinoptilolite. Lo scarso “uptake” superficiale di HDTMA^+ di queste zeoliti è accompagnato da un “uptake” di Br^- (vedi Figg. 7.2 e 7.3), ma in misura nettamente ridotta rispetto a quello che denuncia la formazione di un bilayer, ovvero con Br^- che deve essere la metà di HDTMA^+ .

Come verifica di questo anomalo comportamento e pensando che la geometria della molecola di HDTMA potesse in qualche modo influenzare il processo, le stesse prove termodinamiche di scambio sono state ripetute, ponendo in contatto le due zeoliti commerciali con soluzioni contenenti molecole organiche di TBA-Br che, mancando di una lunga catena di atomi di carbonio, ed avendo quattro gruppi butile, è più assimilabile ad una struttura sferica. La scelta è caduta sul TBA^+ in quanto è già stato impiegato in precedenti ricerche per la valutazione della ECEC.

I dati relativi a questo scambio sono riportati in Fig. 7.4. Si noti che in questo diagramma, come in tutti i successivi, è stato valutato e riportato, per motivi di praticità, il tenore di sodio rilasciato in soluzione, piuttosto che quello degli ioni acquisiti dalla zeolite, tenuto conto che i milliequivalenti di sodio in soluzione corrispondono ai milliequivalenti del catione organico in ingresso.

A prima vista (confronta con i dati di Fig. 7.1) i dati sembrano migliori, ma nell'analisi dei dati è stato però verificato che la concentrazione finale di Na^+ in soluzione è maggiore della

concentrazione iniziale di TBA^+ disponibile in soluzione (vedi linea orizzontale nel grafico), indice del fatto che il rilascio di sodio è certamente dovuto in parte anche allo scambio di questo con altre specie cationiche inizialmente presenti in soluzione.

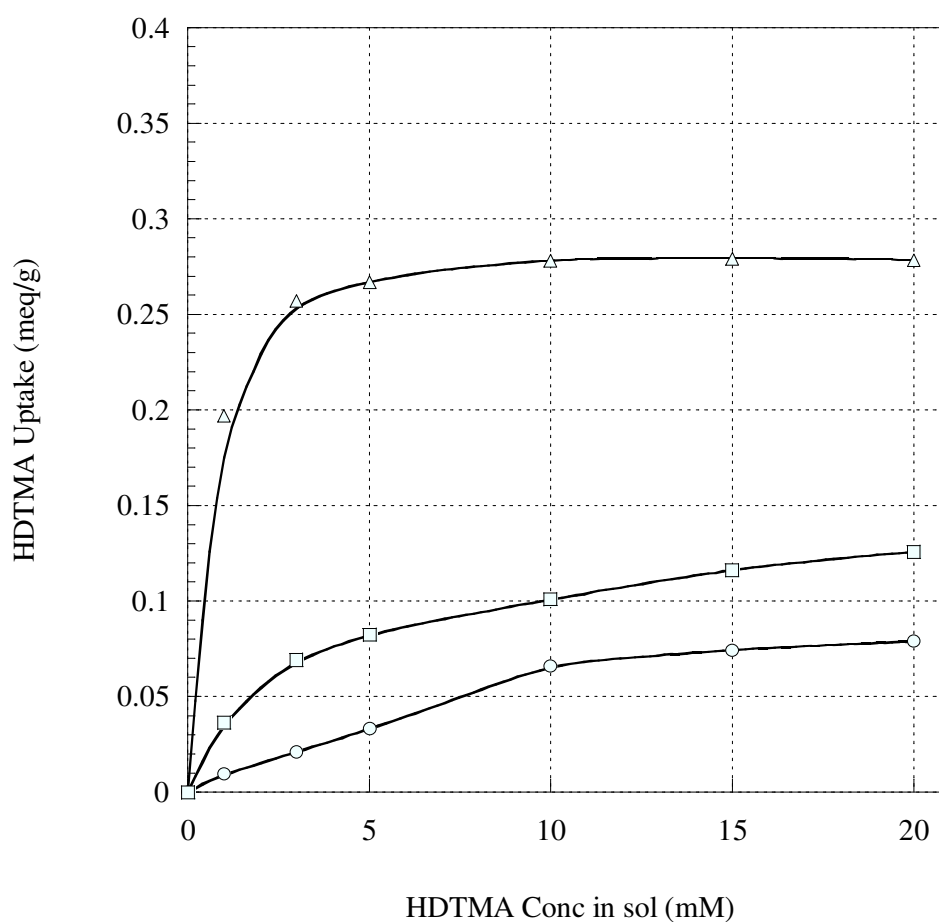


Figura 7.1 – *Isoterme di equilibrio di HDTMA-Br per le zeoliti 4A (\circ), 13X (\square) e clinoptilolite (Δ) a $T=25^\circ\text{C}$. Punti = Concentrazione di HDTMA all'equilibrio.*

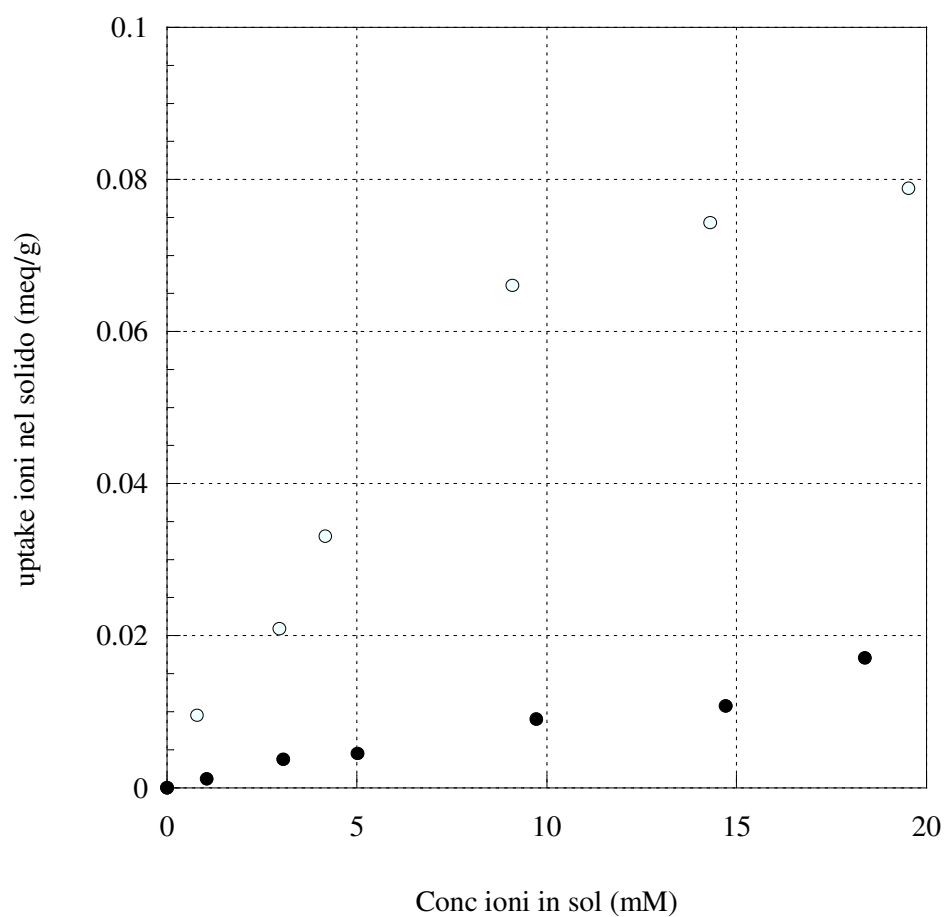


Figura 7.2 – *Isoterma di equilibrio dello scambio di HDTMA-Br su zeolite 4A a $T=25^{\circ}\text{C}$. Cerchi vuoti = rimozione dalla soluzione di HDTMA^{+} ; cerchi pieni = rimozione dalla soluzione di Br^{-} .*

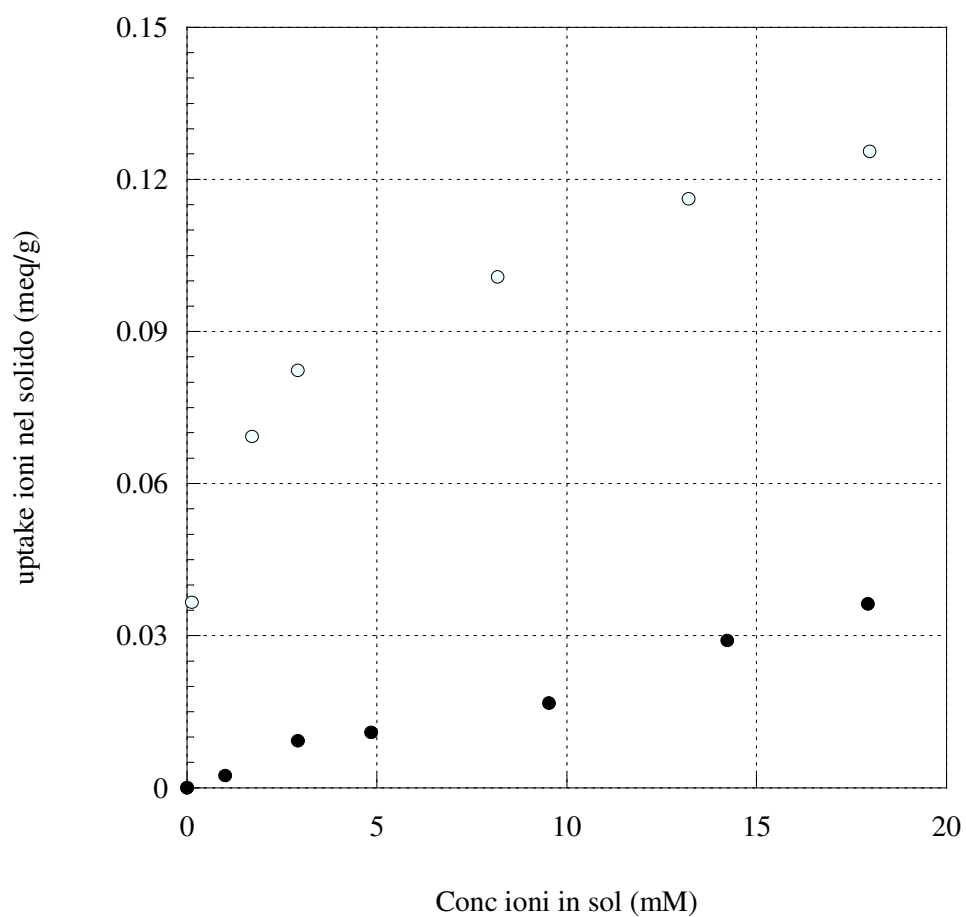


Figura 7.3 – *Isoterma di equilibrio dello scambio di HDTMA-Br su zeolite 13X a $T=25^{\circ}\text{C}$. Cerchi vuoti = rimozione dalla soluzione di HDTMA^{+} ; cerchi pieni = rimozione dalla soluzione di Br^{-} .*

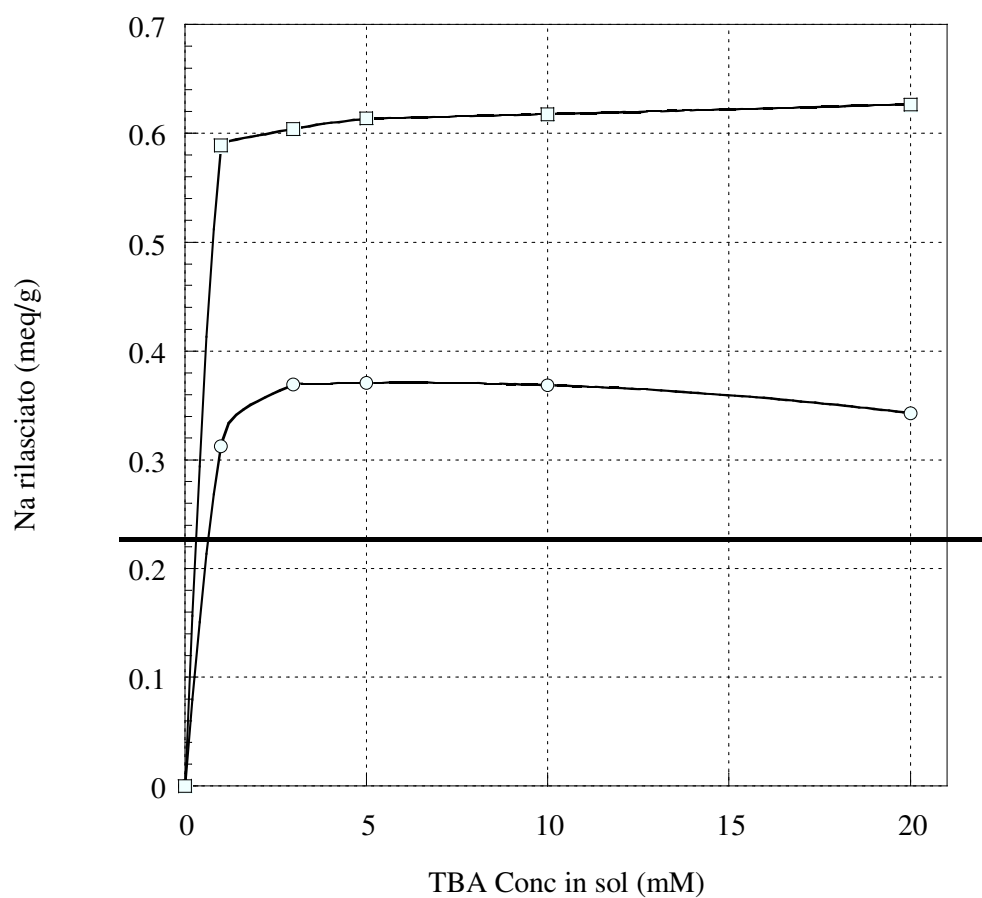


Figura 7.4 – *Isoterme di equilibrio di TBA-Br per le zeoliti 4A (○) e 13X (□) a $T=25^{\circ}\text{C}$. Punti = Na rilasciato all'equilibrio; linea orizzontale = massimo valore di TBA^{+} scambiabile per concentrazione iniziale 1mM.*

Si viene pertanto a registrare un fatto nuovo e cioè apparentemente che zeoliti a rapporto Si/Al più basso hanno un comportamento nei confronti dei surfattanti completamente diverso e cioè:

- (1) acquisiscono una certa quantità di macrocatione, ma non quanto ci si aspetterebbe, quindi non completano la emimicella;
- (2) acquisiscono una certa quantità di Br^- , ma meno della metà del surfattante, quindi non formano se non parzialmente il bilayer;
- (3) espellano apparentemente una quantità di Na^+ maggiore del catione da esse fissato, il che non può che voler dire che sottraggono H^+ dalla soluzione.

Questa ipotesi è suffragata dall'aumento del pH registrato in soluzione durante entrambe le prove di scambio (Figg. 7.1 e 7.4), che ha fatto pensare a fenomeni di idrolisi della zeolite con acquisizione di ione H^+ ed alcalinizzazione della soluzione. In queste condizioni lo scambio del sodio per l'HDTMA⁺ e/o il TBA⁺ potrebbe essere limitato dallo scambio del sodio per l'idrogenione se non altro per motivi cinetici.

Per superare queste difficoltà si è proceduto alla messa a punto di una nuova metodica, che permettesse di ottenere dati più affidabili. Come primo passo si è pensato di cambiare il catione organico da scambiare con il Na^+ superficiale, in modo da verificare se la geometria del catione potesse in qualche modo influire su tale processo. Inoltre, per cercare di tamponare l'effetto del fenomeno di idrolisi le prove di equilibrio sono state ripetute impiegando idrossidi dei vari cationi di ammonio tetrasostituito, piuttosto che i sali.

Le figure 7.5, 7.6, 7.7 e 7.8 riportano i risultati delle prove di equilibrio di 4A e 13X con soluzioni contenenti concentrazione

crescenti di TMA-OH, TEA-OH, TPA-OH e TBA-OH, mantenendo ancora un tempo di reazione pari a 24 h.

Dall'analisi delle curve ottenute si può dedurre come l'influenza del fenomeno di idrolisi interessi anche le reazioni con gli idrossidi almeno per ciò che riguarda le concentrazioni più basse della curva. Questo potrebbe stare ad indicare che tali concentrazioni non sono sufficienti per "tamponare" lo scambio del sodio con l'idrogenione, cosa che invece sembra avvenire per concentrazioni dell'ordine di 10 e 20 mM.

Il confronto dei dati delle quattro figure evidenzia che per quanto riguarda la zeolite 4A il valore della ECEC potrebbe essere nell'intervallo 0.16-0.22 meq/g. Più variabile quello della 13X.

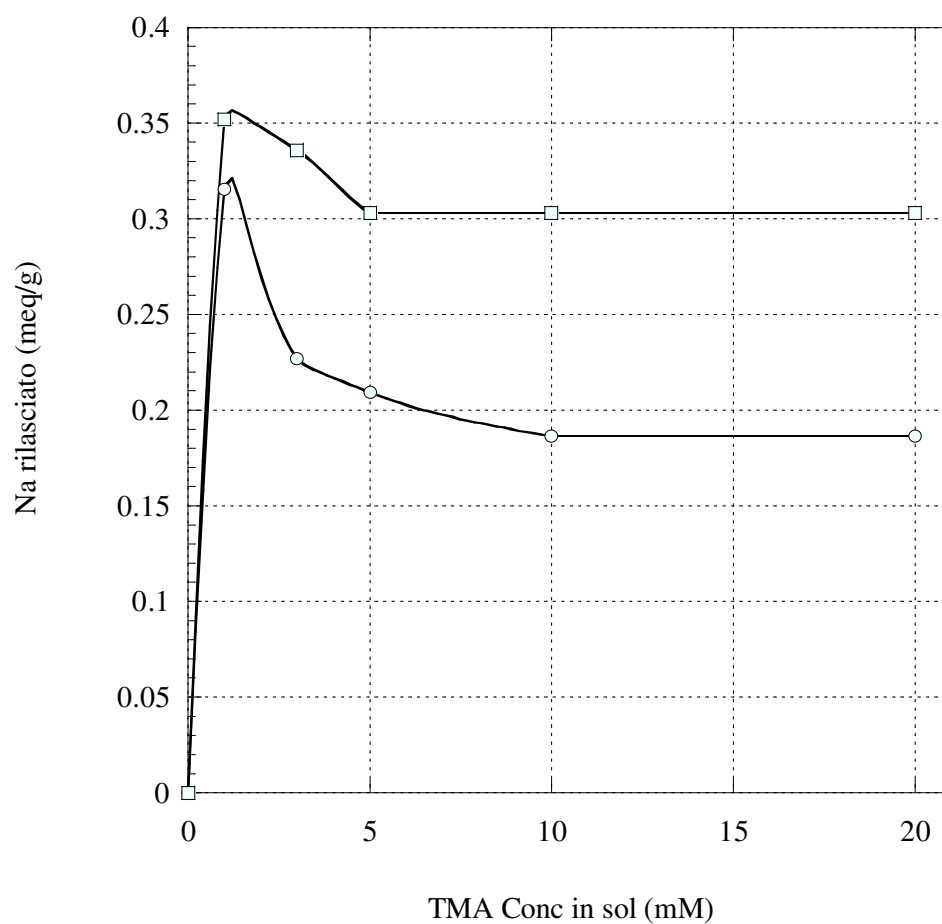


Figura 7.5 – *Isoterme di equilibrio di TMA-OH per le zeoliti 4A (○) e 13X (□) a $T=25^{\circ}\text{C}$. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.*

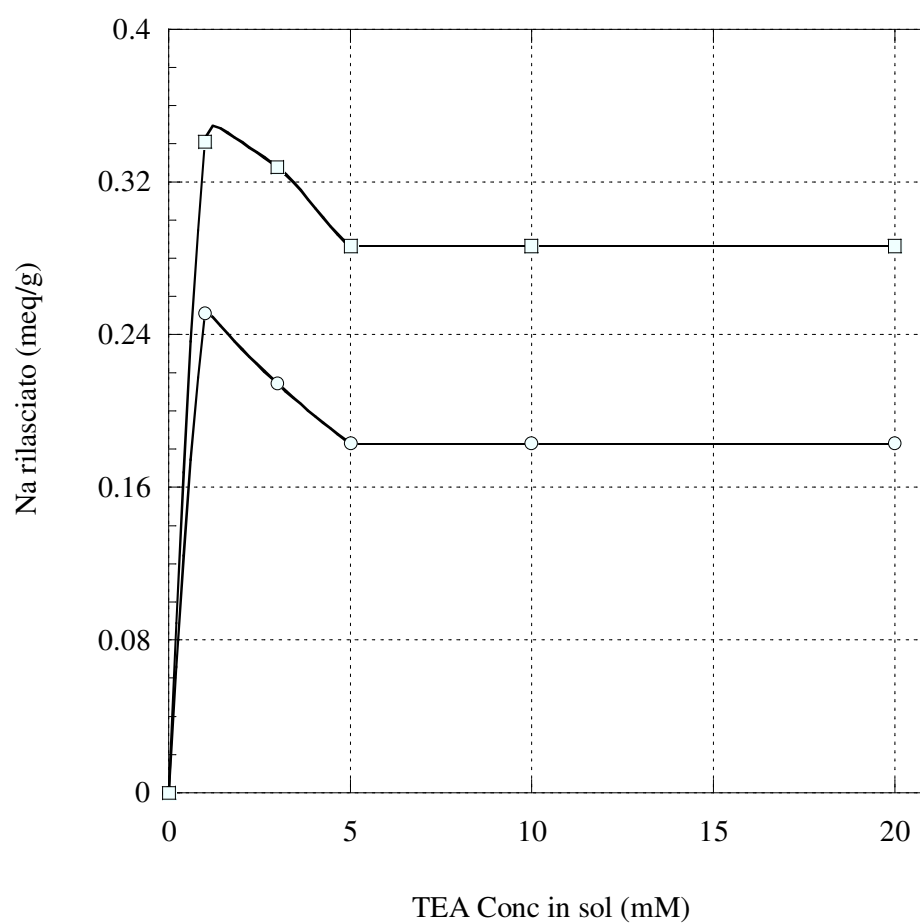


Figura 7.6 – *Isoterme di equilibrio di TEA-OH per le zeoliti 4A (○) e 13X (□) a $T=25^{\circ}\text{C}$. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.*

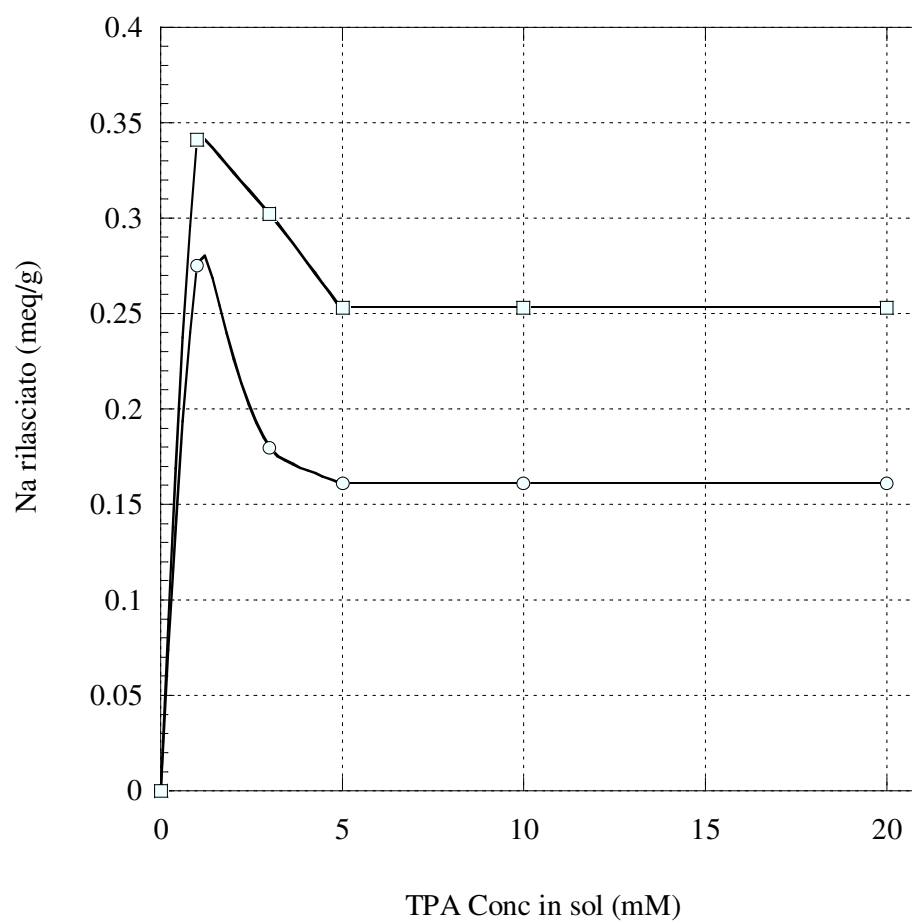


Figura 7.7 – *Isoterme di equilibrio di TPA-OH per le zeoliti 4A (○) e 13X (□) a $T=25^{\circ}\text{C}$. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.*

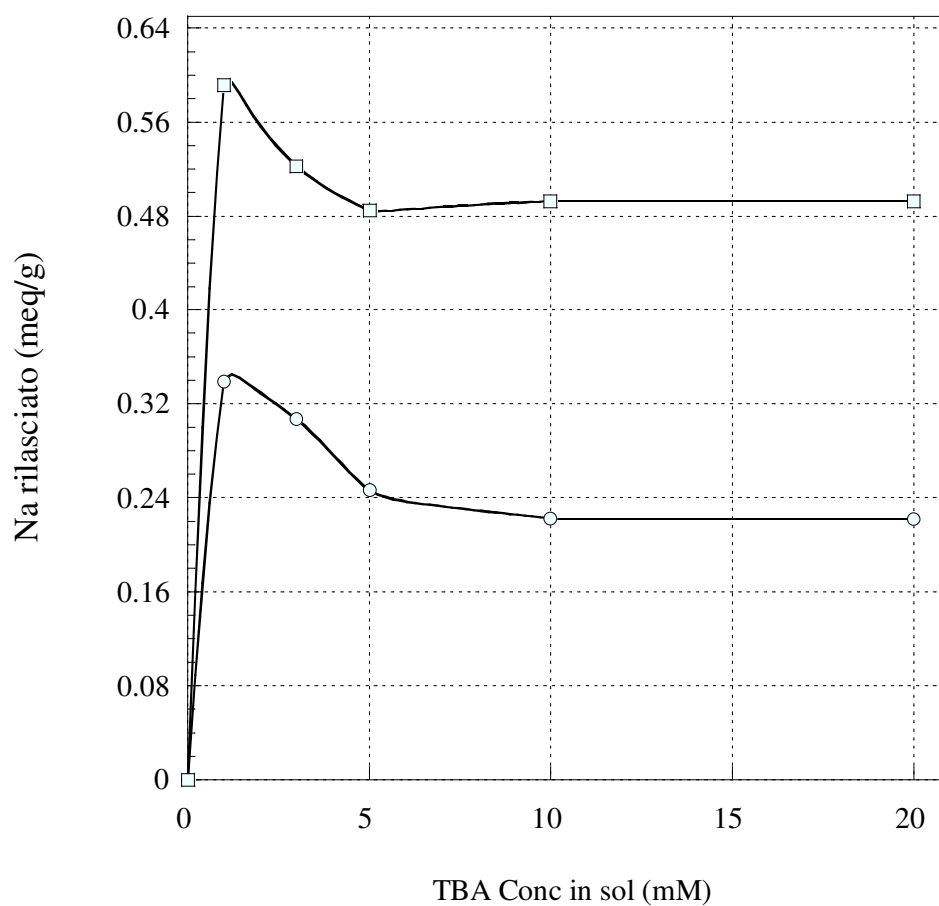


Figura 7.8 – *Isoterme di equilibrio di TBA-OH per le zeoliti 4A (○) e 13X (□) a $T=25^{\circ}\text{C}$. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.*

La letteratura non riporta dati relativi a processi di questo tipo. Sebbene, infatti, siano stati effettuati studi sulla rimozione di Cr(VI) e As(V) da soluzioni acquose utilizzando zeoliti sintetiche A ed Y modificate superficialmente mediante HDTMA-Br e TBA-Br (Kumar *et al.*, 2006; Yusof *et al.*, 2009) e sull'adsorbimento di pesticidi su zeoliti sintetiche A, X ed Y modificate superficialmente con differenti sali di ammonio quaternario a lunga catena (Jovanović *et al.*, 2006), non sono riportati dati inerenti alla valutazione della ECEC, dal momento che tutti i lavori si propongono di evidenziare l'efficacia della rimozione delle specie inquinanti oggetto delle ricerche, piuttosto che studiarne i meccanismi. In particolare Jovanović *et al.*, (2006), puntando alla rimozione di pesticidi attraverso adsorbimento superficiale, non si sono posti il problema della formazione di un bilayer compatto, che avrebbe rallentato il processo di adsorbimento stesso, dato che la molecola adsorbita avrebbe dovuto per prima cosa superare la barriera di anioni presenti sulla superficie micellare. Gli articoli di Kumar *et al.*, (2006); Yusof *et al.*, (2009), infine, non fanno altro che riprendere le procedure messe a punto per le zeoliti naturali ed applicarle alle zeoliti sintetiche al fine della determinazione della ECEC ed alla successiva verifica delle proprietà di scambio anionico dei complessi surfattante-zeolite ottenuti.

I primi risultati ottenuti nella presente ricerca, essendo invece rivolti ad una più approfondita valutazione delle proprietà di scambio superficiale di zeoliti sintetiche, hanno messo in luce come sia necessario provvedere ad una modifica della procedura di letteratura sia nella scelta del catione organico da impiegare, che nell'impostazione dei parametri caratteristici delle prove di scambio.

7.3 Determinazione delle cinetiche di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X

Le prove finora effettuate, essendo state mutate dalla precedente sperimentazione sulla clinoptilolite, avevano considerato tempi di reazione di 24 h. Per completare il quadro dei dati si è ritenuto opportuno uno studio cinetico delle reazioni di scambio superficiale, onde verificare i tempi necessari per il raggiungimento dell'equilibrio.

Le Figure 7.9-7.10 e 7.11-7.12 riportano le curve cinetiche di TMA-OH, TEA-OH, TPA-OH e TBA-OH, alle concentrazioni 10 e 20 mM, relative alle zeoliti sintetiche 4A e 13X, rispettivamente, ottenute secondo la procedura riportata nel paragrafo 4.5 e con tempi di reazione di durata fino a 20 giorni. Si evidenzia che i tempi di reazione per raggiungere l'equilibrio (talvolta nemmeno raggiunto) si allungano notevolmente (Figg. 7.9 e 7.10).

I risultati delle prove cinetiche condotte su campioni di zeolite 4A hanno mostrato un miglior uptake superficiale di TBA-OH e TPA-OH rispetto al TMA-OH ed al TEA-OH, dal momento che i valori asintotici sono risultati pari a 0.400 meq/g, per i primi due, e 0.290 meq/g, per gli ultimi due. Questo risultato, in contrasto con quello della Fig. 7.1, fornisce un valore di ECEC maggiore di quello della clinoptilolite, come era da attendersi.

Si noti come le cinetiche eseguite con entrambe le concentrazioni sembrano seguire degli andamenti confrontabili per le coppie TBA, TPA e TEA, TMA, rispettivamente. Il più elevato ed inaspettato uptake ottenuto con i composti organici di dimensioni più grandi (TBA e TPA) rispetto a quelli di dimensione minore (TEA e TMA) è

al momento inspiegabile e forse dovuto al registrarsi simultaneo di più fenomeni.

È peraltro da escludere la possibilità che alcuni di questi cationi possano accedere all'interno del framework della zeolite 4A, in quanto hanno tutti diametri idrati (Nightingale E.R., 1959) maggiori rispetto alle dimensioni dei canali di questa zeolite, aventi diametro pari a 4.1 Å (Tabella 7.1)

Tabella 7.1 – *Diametro idratato (Å) di TMA-OH, TEA-OH, TPA-OH e TBA-OH*

<i>Catione</i>	<i>Diametro idratato(Å)</i>
TMA+	7,34
TEA+	8,00
TPA+	9,04
TBA+	9,88

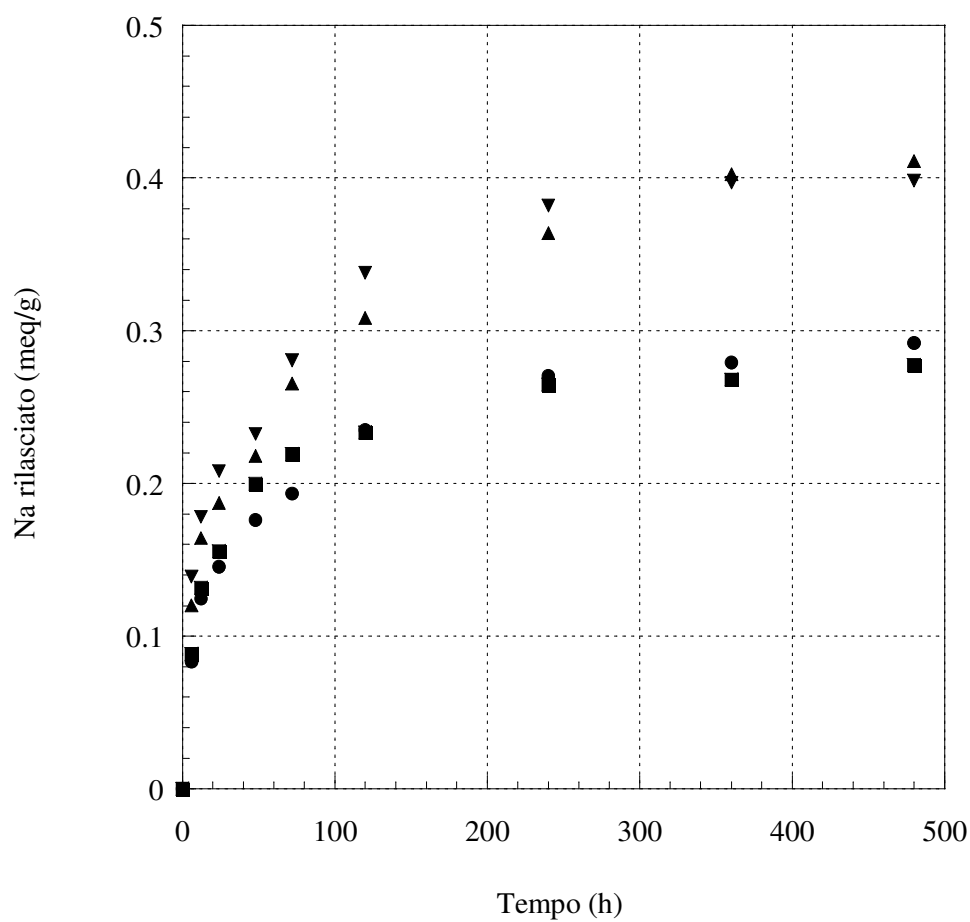


Figura 7.9 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 4A a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 10 mM.

Punti = Na rilasciato all'equilibrio.

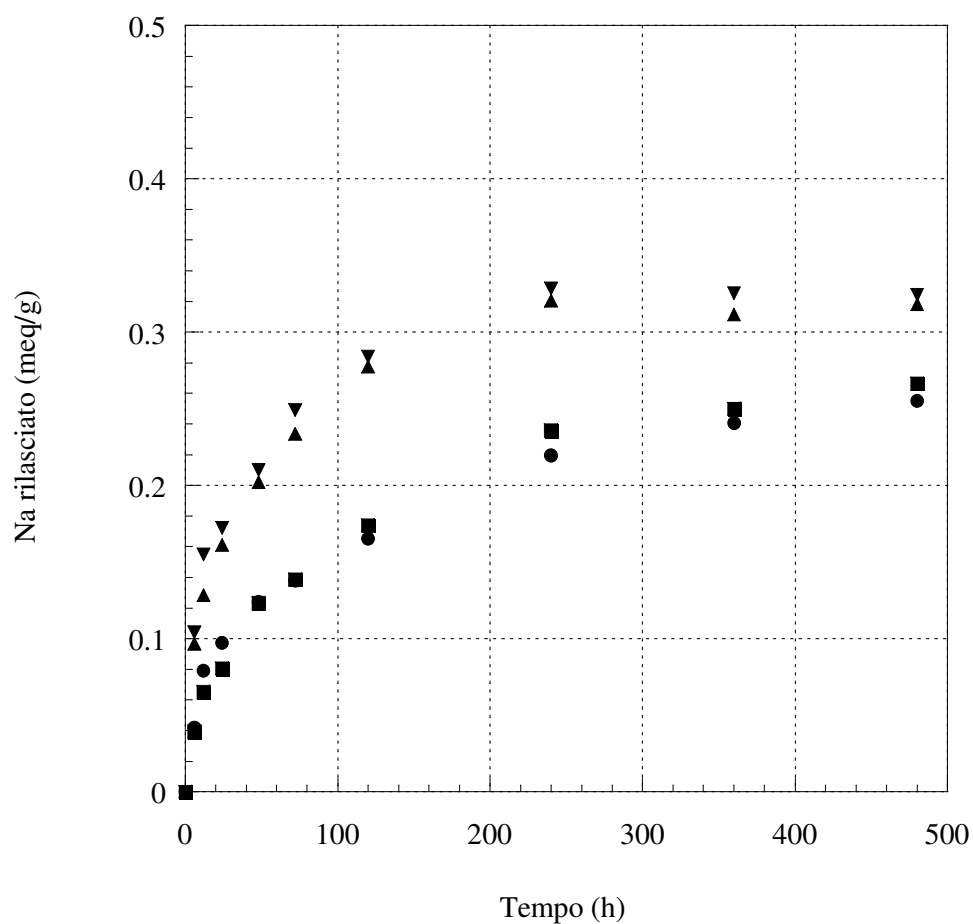
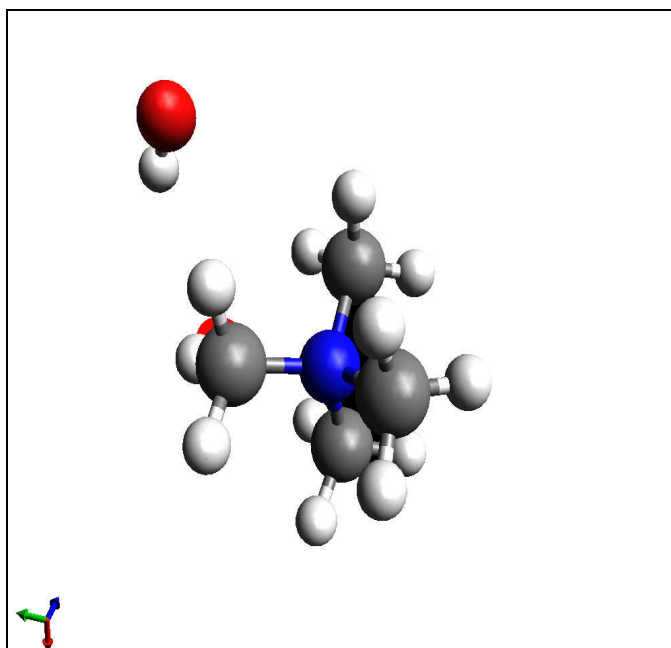
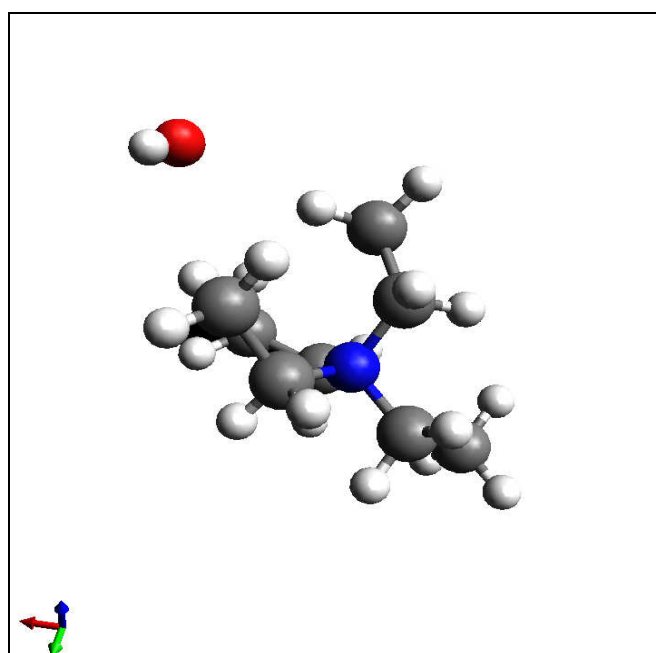


Figura 7.10 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 4A a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 20 mM. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.

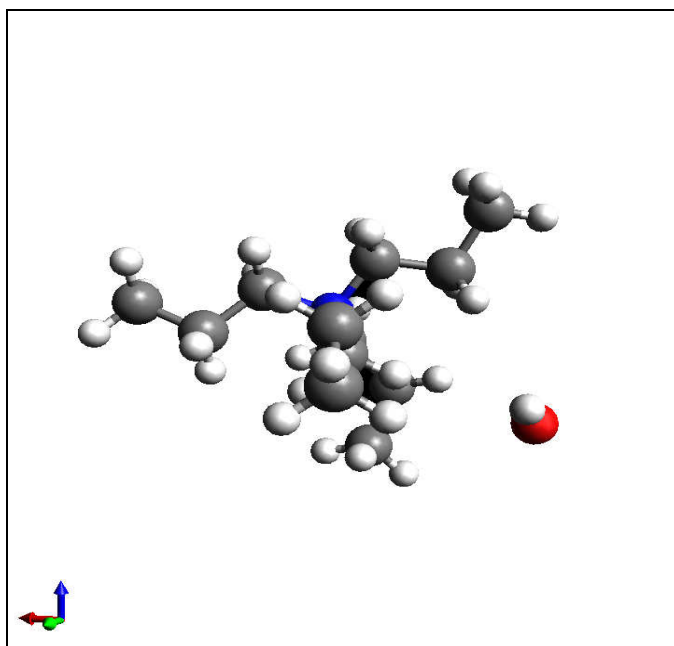
Per completezza e come riferimento vengono di seguito riportate le rappresentazioni tridimensionali delle geometrie di queste molecole.



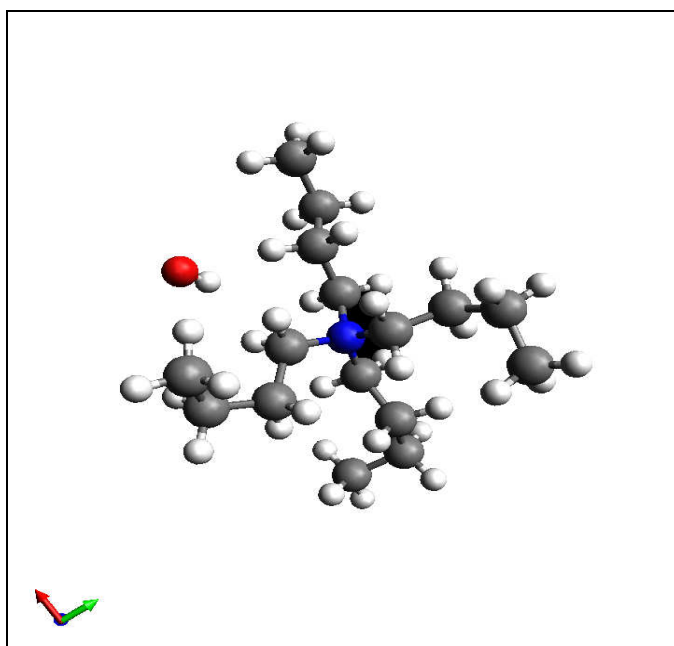
Struttura di TMA-OH



Struttura di TEA-OH



Struttura di TPA-OH



Struttura di TBA-OH

Per ciò che concerne la zeolite 13X (fig. 7.11 e 7.12), dall'andamento delle curve riportate nelle figure, si evince come il comportamento allo scambio della zeolite nei confronti dei quattro cationi è pressoché lo stesso, con valori di uptake finali che variano tra 0.700 meq/g e 0.820 meq/g. Inoltre in questo caso il catione che presenta la maggior tendenza ad essere acquisito è proprio il più piccolo (TMA^+) come era da aspettarsi. Valori così elevati possono peraltro trovare giustificazione anche nel fatto che le dimensioni delle finestre di accesso alla struttura della 13X ($7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$) sono in dimensione confrontabili con quelle dei composti organici utilizzati (si veda Tabella 7.1), cosa che potrebbe permetterne l'ingresso degli stessi nei siti extra reticolari della zeolite.

Dall'osservazione delle curve cinetiche di Figg. 7.11 e 7.12 appare inoltre evidente come, anche dopo 20 giorni, lo scambio non abbia ancora raggiunto le condizioni di equilibrio (manca il tipico plateau di saturazione in ciascuno degli scambi eseguiti).

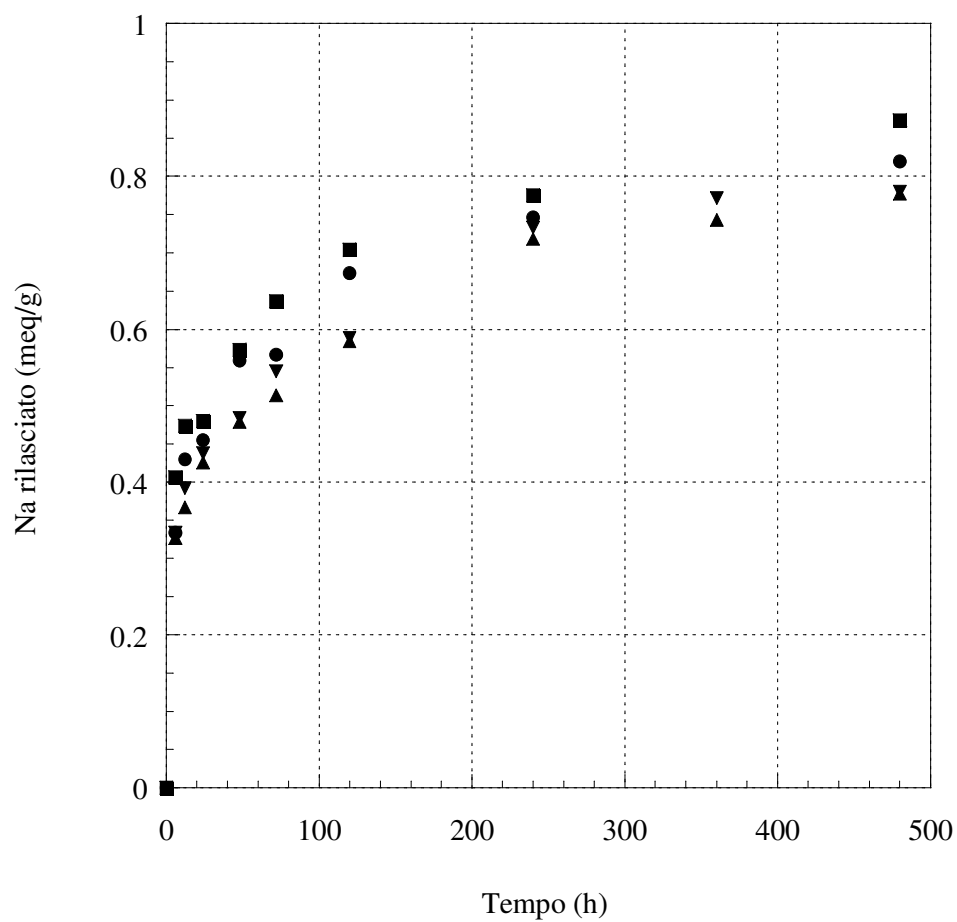


Figura 7.11 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 13X a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 10 mM. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.

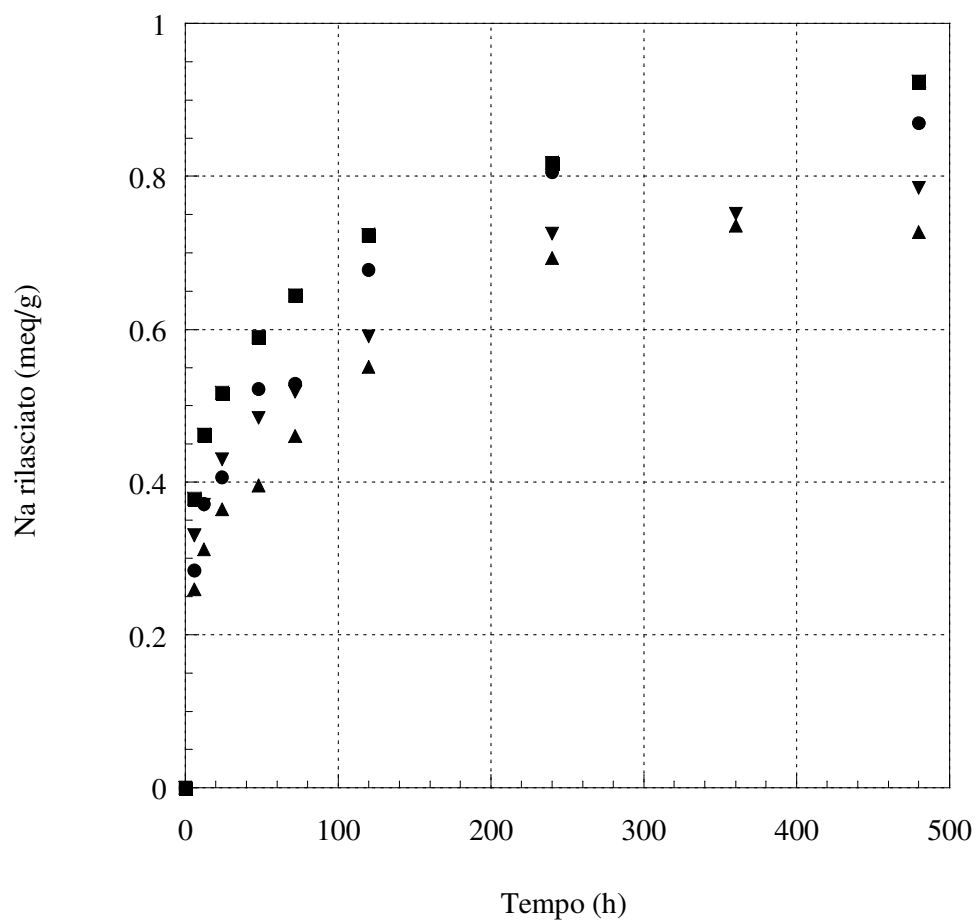


Figura 7.12 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 13X a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 20 mM. Punti = Na rilasciato all'equilibrio.

7.4 Risultati dell'applicazione del modello di Langmuir

Come per le isoterme dello scambio anionico relative alla clinoptilolite, anche in questo caso si è proceduto alla determinazione di alcuni parametri caratteristici degli scambi cinetici presi in esame, applicando il modello tipo Langmuir riportato nel capitolo 5. La Tab. 7.2 riassume i risultati ottenuti. Si rileva che, al contrario di quanto avvenuto con la clinoptilolite, riportata per confronto nella stessa tabella, l'accordo non è buono, specialmente per la zeolite 13X e negli stadi iniziali della reazione di scambio. Questo può essere un'ulteriore prova del fatto che il fenomeno descritto non è univoco, ma è l'insieme di fenomeni che avvengono simultaneamente. I dati ottenuti hanno quindi solo valore indicativo e qualche significatività parziale la si può trovare nei valori di C_{\max} . Viene confermato che le condizioni di equilibrio sono ben lungi dall'essere raggiunte.

Le figure 7.13 e 7.14, in cui si riportano le curve cinetiche generate dal modello e quelle sperimentali di TMA-OH, TEA-OH, TPA-OH e TBA-OH, a molarità totale pari a 10 mM, per le zeoliti sintetiche 4A e 13X, rispettivamente, evidenziano graficamente quanto appena detto.

Tabella 7.2 – Parametri cinetici ottenuti applicando il modello di Langmuir alle cinetiche di scambio superficiale delle zeoliti sintetiche 4A e 13X e alla clinoptilolite.

		4A	13 X	CLINO
TMAOH	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)	0.012	0.028	
	C _{max} (meq g ⁻¹)	0.287	0.908	
TEAOH	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)	0.009	0.027	
	C _{max} (meq g ⁻¹)	0.308	0.862	
TPAOH	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)	0.009	0.020	
	C _{max} (meq g ⁻¹)	0.453	0.751	
TBAOH	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)	0.014	0.021	
	C _{max} (meq g ⁻¹)	0.428	0.848	
HDTMA-Br	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)			0.055
	C _{max} (meq g ⁻¹)			0.147
TBA-Br	a (meq g ⁻¹ sec ⁻¹)			0.024
	C _{max} (meq g ⁻¹)			0.133

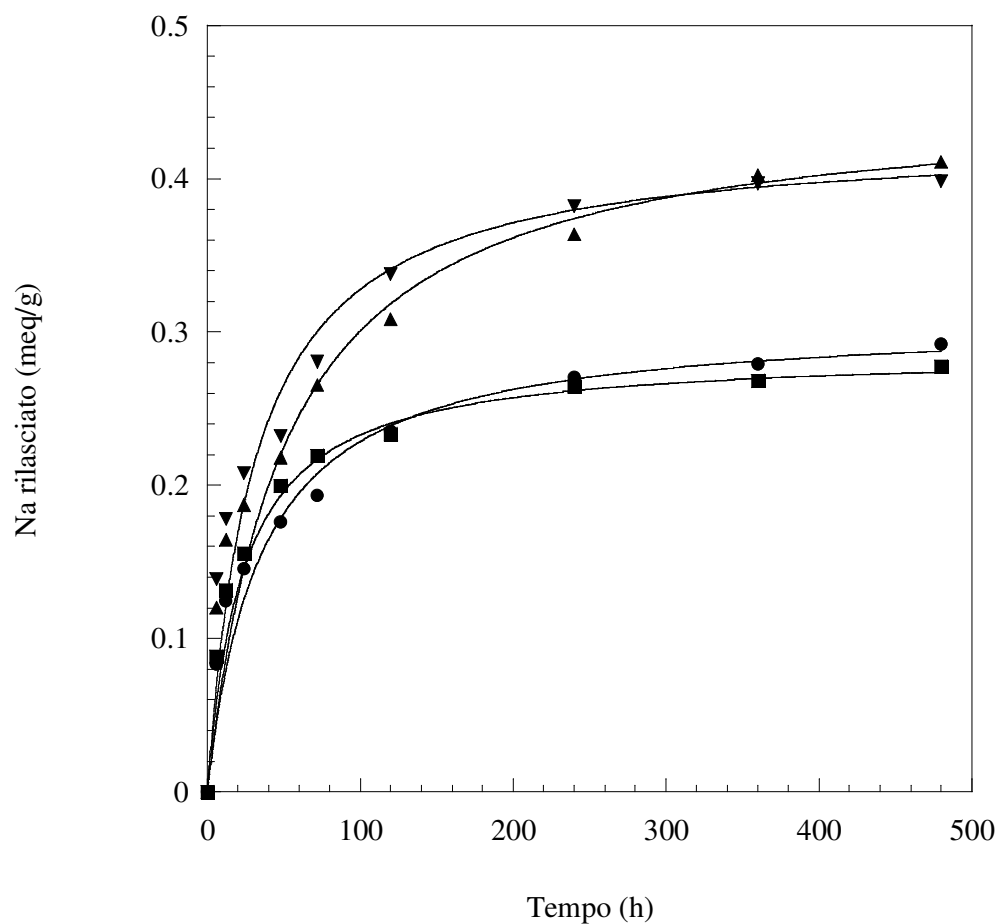


Figura 7.13 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 4A a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 10 mM. Punti = Cinetica sperimentale; linea = Modello di Langmuir.

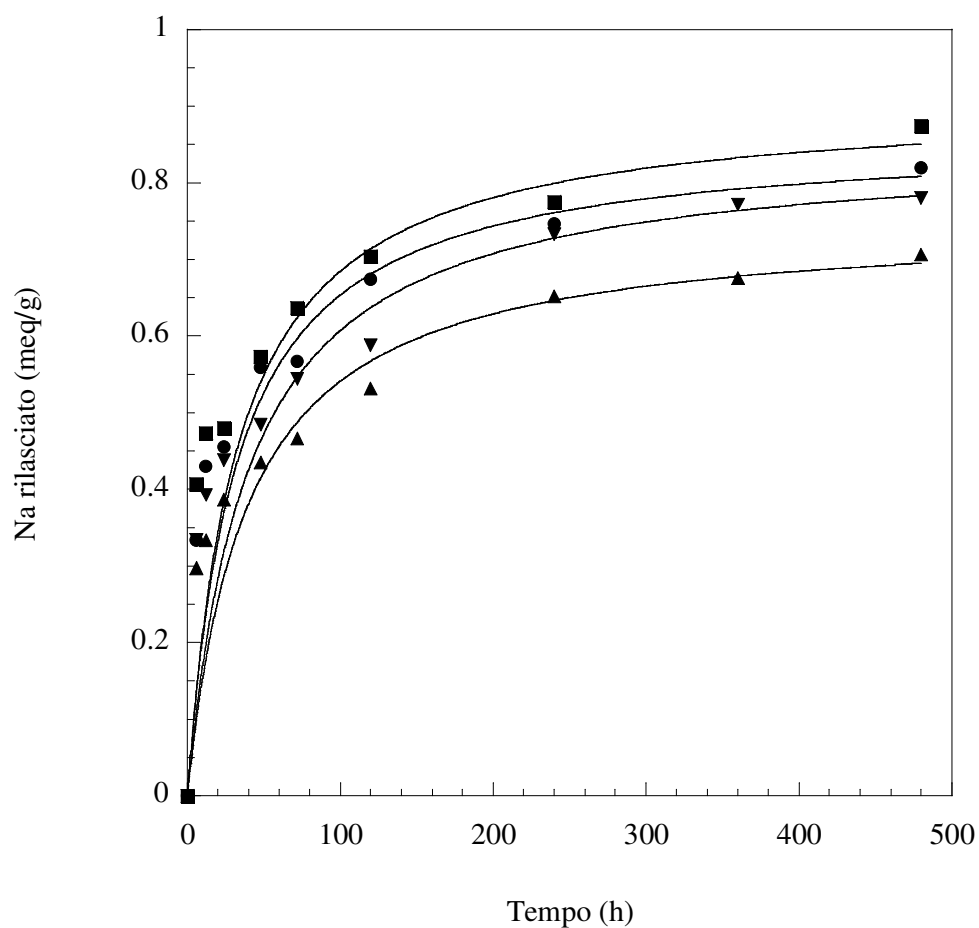


Figura 7.14 – Curve cinetiche di TMA-OH (■), TEA-OH (●), TPA-OH (▲) e TBA-OH (▼) per la zeolite 13X a $T=25^{\circ}\text{C}$ e molarità totale pari a 10 mM. Punti = Cinetica sperimentale; linea = Modello di Langmuir.

Riferimenti bibliografici

Jovanović V., Dondur V., Damjanović Lj., Zakrzewska J., Tomašević-Čanović M. (2006) *Materials Science Forum* **518** 223.

Kumar P., Jadhav P.D., Rayalu S.S., Devotta S. (2007) *Current Science* **92** (4).

Yusof A.M., Malek N.A.N.N. (2009) *Journal of Hazardous Materials* **162** 1019-1024.

CAPITOLO VIII

Sommario e valutazioni conclusive

La presente ricerca ha avuto come obiettivo quello di eseguire una caratterizzazione delle proprietà di scambio superficiale di materiali zeolitici, naturali e sintetici, al fine di dare una prima valutazione sulla possibilità di un loro impiego in processi di rimozione di cationi e anioni nocivi e/o di purificazione da specie organiche e pesticidi da acque di varia provenienza.

La ricerca è stata sviluppata seguendo due filoni paralleli. Il primo ha riguardato lo studio delle proprietà di scambio anionico superficiale di un tufo clinoptilolitico proveniente da St. Cloud, Winston, New Mexico (USA), il cui termine zeolitico era stato modificato mediante scambio superficiale con cationi a lunga catena aventi proprietà surfattanti (surface modified zeolite, SMZ), essenzialmente esadeciltrimetilammonio bromuro o cloruro (HDTMA-Br/Cl). Le indotte proprietà di scambio anionico sono state saggiate nei confronti di alcuni anioni comunemente presenti nell'acqua. La seconda direttrice di ricerca è stata, invece, rivolta allo studio delle proprietà superficiali di termini zeoliti sintetici commerciali come zeoliti 4A (LTA) e 13X (FAU), con l'obiettivo di determinare la capacità di scambio superficiale (ECEC) e valutare l'influenza dei parametri caratteristici della zeolite, principalmente rapporto Si/Al, densità di carica e dimensione delle finestre di accesso ai canali interni della

zeolite, su tale parametro oltre che sull'eventuale formazione di SMZ dopo scambio con molecole aventi proprietà surfattanti.

I risultati raccolti nel corso della sperimentazione sono stati essenzialmente di due tipi:

- caratterizzazione termodinamica di reazioni di scambio anionico relative alla clinoptilolite, desunti da prove di equilibrio;
- caratterizzazione cinetica di reazioni di scambio superficiale relative alle zeoliti sintetiche 4A e 13X.

La valutazione degli aspetti termodinamici delle reazioni di scambio anionico in esame è la premessa necessaria per poter verificare se, così come accade per lo scambio cationico, sia possibile desumere una sequenza di selettività nei confronti degli anioni, ovvero se la disposizione degli anioni sulla superficie e le loro dimensioni determinano condizioni di preferenza di tali anioni nei confronti di altri, aventi geometrie e dimensioni differenti, presenti in una soluzione di contatto.

L'analisi delle isoterme di scambio anionico dei due materiali SMZ-Cl e SMZ-Br ha riguardato le specie Br^- , Cl^- , NO_3^- e ClO_4^- .

Dall'analisi delle isoterme si è desunto che entrambe i campioni di SMZ utilizzano completamente la capacità di scambio anionico in ciascuno scambio e presentano discrete selettività per gli anioni considerati, ad eccezione dello scambio $\text{SMZ-Br} \leftrightarrow \text{Cl}$, come evidenziato dall'andamento dell'isoterma per buona parte al di sotto della diagonale del grafico. Questo andamento è peraltro confermato dall'isoterma $\text{SMZ-Cl} \leftrightarrow \text{Br}$ del tutto opposto alla prima. In tutti gli scambi esaminati le isoterme mettono in evidenza come al crescere della concentrazione dell'anione entrante il comportamento allo

scambio anionico del bilayer cambi, rendendo più complicato lo scambio stesso (andamento ad “S” nel tratto finale delle isoterme). Ciò potrebbe essere connesso con una maggiore difficoltà ad accedere alle posizioni anioniche poste a bilanciare le cariche positive delle teste idrofiliche delle molecole di surfattante, dovuta ad una maggiore competizione degli anioni in soluzione.

In ogni caso, a parità di capacità di scambio anionico, l’SMZ-Cl è risultato scambiare con maggiore efficienza gli anioni in esame rispetto all’SMZ-Br. Questo risultato è ampiamente giustificato da dati di letteratura, in cui si rileva come la maggiore compattezza del bilayer (ovvero migliore micellizzazione) si traduca in una minore selettività allo scambio anionico. Difatti, nonostante sia migliore lo scambio e la conseguente formazione di micella sulla superficie della zeolite quando si impieghi HDTMA-Br rispetto ad HDTMA-Cl, questo forma, però, una micella eccessivamente compatta, che ne riduce le capacità di scambio anionico in successive fasi di impiego.

Un ulteriore risultato, scaturito dall’elaborazione dei suddetti dati di equilibrio, è stato la determinazione delle sequenze di selettività per i due campioni in esame, che sono le seguenti:

SMZ-Cl: $\text{ClO}_4^- \gg \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$;

SMZ-Br: $\text{NO}_3^- \approx \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

Tali sequenze sono sufficientemente in accordo con la serie di Hofmeister o serie liotropica $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, la quale ordina gli anioni in base alla loro influenza sul comportamento fisico di una

grande varietà di processi in fase acquosa (Hofmeister, 1888). Dalla letteratura, infatti, è emerso che l'anione che bilancia la carica positiva dell'ammonio quaternario e che conferisce proprietà di scambio anionico superficiale ai materiali zeolitici influenza enormemente il processo di formazione micellare in soluzione acquosa e la stabilità della micella che si forma (Jiang *et al.*, 2005). In particolare, minore è il valore del raggio idrato dell'anione, maggiore è la sua capacità di legarsi alla superficie micellare, che ridurrà la repulsione elettrostatica tra le teste idrofile, favorendo quindi l'aggregazione micellare e riducendo la cmc.

Alla luce di queste considerazioni e nell'ottica di considerare le isoterme di scambio anionico sperimentate non solo come scambi anionici veri e propri, ma anche come una sorta di processi di “rimicellizzazione” o riorganizzazione micellare, nei quali l'anione entrante si sostituisce a quello inizialmente presente sulla superficie della micella, che in qualche modo andrà riorganizzandosi “rimicellizzando”, ovvero creando un nuovo sistema micellare caratterizzato dalla presenza di un anione differente, è possibile giustificare le sequenze di selettività anionica ottenute, ma anche la maggiore compattezza e stabilità del bilayer che si forma utilizzando HDTMA-Br piuttosto che HDTMA-Cl.

Per ciò che riguarda lo studio delle proprietà di superficie delle due zeoliti sintetiche, è stato necessario mettere a punto un protocollo univoco per la determinazione della ECEC di termini sintetici caratterizzati da differente numero e disposizione dei siti cationici superficiali rispetto alle zeoliti naturali, in quanto è stato verificato che le molecole di surfattante, o comunque le molecole organiche di

ammonio tetrasostituito impiegate per le zeoliti naturali (TBA⁺ e HDTMA⁺), non erano adatte alla valutazione e che il tempo stabilito per il raggiungimento delle condizioni di equilibrio non era sufficiente per le zeoliti sintetiche sperimentate.

La scelta è caduta su una serie di grossi ioni ammonio tetrasostituiti in forma di idrossido, ovvero TMAOH, TEAOH, TPAOH, TBAOH, oltre che gli stessi TBABr e HDTMABr come riferimento, e le prove sono state eseguite per tempi superiori a quelli normalmente impiegati per le zeoliti naturali. L'uso degli idrossidi a due diverse concentrazioni, si è reso necessario per “tamponare” il fenomeno dell'idrolisi caratteristico delle zeoliti a basso rapporto Si/Al, che favorisce un simultaneo processo di scambio del Na⁺ della zeolite con l'H⁺.

Le curve cinetiche ottenute, che riportano il variare della concentrazione di ciascun catione di ammonio tetrasostituito per tipo di zeolite in funzione del tempo, hanno permesso di ricavare un valore di concentrazione di equilibrio allo scambio, che corrisponde al valore del massimo uptake superficiale, corrispondente all'ECEC di ciascun termine zeolitico.

I risultati delle prove cinetiche condotte su campioni di zeolite 4A hanno mostrato un miglior uptake superficiale di TBA-OH e TPA-OH rispetto al TMA-OH ed al TEA-OH, probabilmente in virtù della differente interazione tra le catene alchiliche idrofobiche, interazione che cresce al crescere del numero di atomi di carbonio in catena. Le reazioni di scambio che riguardavano la 13X hanno portato, invece, a valori di uptake praticamente confrontabili, ma in questo caso c'è il dubbio che gli ioni tetraalchilammonio (certamente i più piccoli)

possano entrare all'interno dei canali della struttura della 13X, e quindi influire sui dati raccolti. I valori di massimo uptake superficiale relativi alla 4A ed alla 13X sono risultati più elevati di quelli relativi al campione clinoptilolitico, a conferma dei più alti valori di ECEC che dovrebbero esibire le due zeoliti sintetiche, in dipendenza della loro capacità di scambio cationico complessivamente più elevata rispetto alla clinoptilolite.

Il TBA-OH sembra, in prima analisi, il più adatto tra i composti presi in esame per la valutazione della ECEC di queste zeoliti sintetiche, anche se non può essere considerato in generale come il più adatto per la valutazione dell'ECEC, in quanto nelle prove con la clinoptilolite ha fornito dati inferiori al valore reale della ECEC.

Va sottolineato che non è stato possibile effettuare alcun confronto con dati di letteratura, in quanto in tutti gli studi condotti sulla rimozione di anioni nocivi e pesticidi impiegando zeoliti sintetiche modificate superficialmente con cationi surfattanti (Kumar *et al.*, 2006; Yusof *et al.*, 2009; Jovanović *et al.*, 2006) non è stato dato peso alla valutazione della ECEC.

Va sottolineato che i dati della presente sperimentazione sono da considerarsi preliminari. Per comprendere il comportamento allo scambio superficiale delle zeoliti sintetiche appare necessario uno studio più approfondito delle strutture delle molecole di ammonio, nonché degli SMZ ottenuti. È infatti evidente che i meccanismi di interazione superficiale di zeoliti a basso rapporto Si/Al e, nel caso esaminato, a bassa densità reticolare, sono completamente diversi da quelli finora noti, riguardanti zeoliti naturali silicee e più compatte.

Riferimenti bibliografici

Hofmeister F. (1888) *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol* **24** 247.

Jiang N., Li P., Wang Y., Wang J., Yan H., Thomas R.K. (2005) *J. Coll. Int. Sci.* **286** 755.

Jovanović V., Dondur V., Damjanović Lj., Zakrzewska J., Tomašević-Čanović M. (2006) *Materials Science Forum* **518** 223.

Kumar P., Jadhav P.D., Rayalu S.S., Devotta S. (2007) *Current Science* **92** (4).

Yusof A.M., Malek N.A.N.N. (2009) *Journal of Hazardous Materials* **162** 1019-1024.